

1  
明 細 書

## 光電変換素子およびその製造方法

本願は、2003年8月6日に出願された特願2003-288076号および2003年12月18日に出願された特願2003-421084号；2003年12月25日に出願された特願2003-430606号；2004年3月5日に出願された特願2004-63032号；2004年3月31日に出願された特願2004-106616号；ならびに2004年3月31日に出願された特願2004-106617号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 技術分野

本発明は、色素増感型太陽電池などの光電変換素子およびその製造方法に係る。より詳細には、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体を有するセル自体に加熱などの負荷をかけることなく、セル構成部材とその外側に配されるパッケージ材とを一括で封止することが可能な、光電変換素子およびその製造方法ならびに作用極と対極とが、電解質を挟み込んだ状態で重ね合わされてなる積層体を複数個、筐体内に配列して密封封止した光電変換素子に関する。

## 背景技術

環境問題、資源問題などを背景に、クリーンエネルギーとしての太陽電池が注目を集めている。太陽電池としては単結晶、多結晶あるいはアモルファスのシリコンを用いたものがある。しかし、従来のシリコン系太陽電池は製造コストが高い上に、原料供給が不十分などの課題が残されているため、普及していない。

また、Cu-In-Se系（CIS系とも呼ぶ）などの化合物系太陽電池も開発されており、この化合物系太陽電池は極めて高い変換効率を示すなど優れた特徴を有している。しかしながら、この化合物系太陽電池も、コストや環境負荷などの問題から普及していない。

これらの太陽電池に対して、スイスのグレッツェルらのグループなどから提案

された色素増感型太陽電池は、安価で、かつ高い光電変換効率を得られる光電変換素子として注目されている。

図1は、従来技術による色素増感型太陽電池の一例を示す模式的な断面図である。

この色素増感型太陽電池100は、増感色素を担持させた多孔質半導体電極(以下、色素増感半導体電極とも呼ぶ)103が一方の面に形成された第1基板101と、導電膜104が形成された第2基板105と、これらの間に封入された例えばゲル状電解質からなる電解質層106とから主に構成されている。

第1基板101には光透過性の板材が用いられ、第1基板101の色素増感半導体電極103と接する面には導電性を付与するために透明導電層102が設けられている。第1基板101、透明導電層102および色素増感半導体電極103によって窓極108が構成されている。

一方、第2基板105には、電解質層106と接する側の面に導電性を付与するために例えば炭素や白金からなる導電層104が設けられている。第2基板105および導電層104によって対極109が構成されている。

色素増感型太陽電池100では、色素増感半導体電極103と導電層104が対向するように、第1基板101と第2基板105を所定の間隔をおいて配置されており、両基板間の周辺部に熱可塑性樹脂からなる封止剤107が設けられている。この封止剤107を介して2つの基板101、105を貼り合わせてセルを組み上げ、電解液の注入口110を通して、両極108、109間にヨウ素・ヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を充填し、電荷移送用の電解質層106を形成したものが挙げられる。つまり、封止剤107は電解質層106中に含まれる電解液が漏出したり、揮発性成分が揮発したりするのを防ぐ役目を果たしている。

次に、色素増感型太陽電池100の製造方法の概略を説明する。

まず、熱可塑性樹脂からなる封止材107を介して窓極108と対極109を積層した後、窓極108および対極109、または、窓極108あるいは対極109のいずれか一方を介して封止材107を加熱して、溶融することにより、窓極108と対極109を接着して、一对の電極(窓極108と対極109)から

なる積層体を組み立てる。

次いで、対極109を貫通するように設けられた注入口110を通して、窓極108と対極109の間にヨウ素・ヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む電解液を充填した後、注入口110を蓋111で塞ぎ、電荷移送用の電解質層106を形成し、一对の電極（窓極108と対極109）と、これらの間に挟まれた電解質層106からなる色素増感型太陽電池100を得る（例えば、日本国特開2002-184478号公報、およびN. Papageorgiou et al., J. Electrochem. Soc., 143(10), 3099, 1996 参照）。

この電解液の注入としては、太陽電池のセルを組み上げた上で、背面などに設けた注液口から毛細管現象、圧力差などを利用してパッチ式で注入している。

半導体極をラフネスファクタ>1000という大きな比表面積を有する多孔膜構造とすることで、光吸収効率を高め、10%以上の光電変換効率も報告されている。コスト面でも現行のシリコン系太陽電池の1/2~1/6程度と予想されており、必ずしも複雑・大規模な製造設備を必要とせず、さらに有害物質も含まないため、大量普及に対応できる安価・大量生産型太陽電池として高い可能性を有するといえる。

しかしながら、上記の色素増感型太陽電池では、アセトニトリルなどのような揮発性溶媒を電解液として用いてこれをセルに封入しており、このような系では揮発によるセル特性の低下が生ずるという問題を有していた。そこで、この対策として、電解液として、イオン性液体を用いる試みがある（例えば、N. Papageorgiou et al., J. Electrochem. Soc., 143(10), 3099, 1996 参照）。このイオン性液体は、常温熔融性塩とも呼ばれ、室温付近を含む広い温度範囲において安定な液体として存在する、正と負の電荷を帯びたイオンのみからなる塩である。このイオン性液体は実質的に蒸気圧を持たず、一般的な有機溶媒のような揮発、引火などの心配がないことから、揮発によるセル特性の低下の解決手段として期待されている。

また、電解液を用いた場合、製造時やセル破損時に電解液が漏出するおそれがあるので、この液漏れの対策として、適当なゲル化剤を用いて電解液をゲル化（擬固体化）する試みも各研究機関において盛んに行われている。（例えば、日本国特

開2002-184478号公報)。ゲル化すると、液体状態の場合よりも揮発性を抑えられるとの報告もある。イオン性液体に対しても同様の試みがなされており、ゲル化したイオン性液体（イオンゲル）は、安全性、耐久性とも優れるという特徴を有する。

しかしながら、上述した従来の色素増感型太陽電池の製造では、熱可塑性樹脂を用いて封止することにより封止剤107を形成していた。図1に示すように、具体的には、熱をかけて樹脂を溶融させ2枚の電極（窓極108、対極109）を接着していた。その際に、熱が第1基板101を介して色素増感半導体電極103まで達するため、色素増感半導体電極103に吸着した色素に悪影響を及ぼすおそれがあった。

また、封止剤107は樹脂で形成されているので、長期使用した際に耐候性の点において問題があった。

さらには、電解液を注入する際には、まず、2枚の電極板を融着しセルの形を組んでから、予め開けておいた注入口110を通して、極めて狭い空間を画定する2枚の電極間に注入し、最後に注入口110に蓋111をしなければならず、製造工程が複雑になる問題があった。また、電解液の粘度が高いと、電解液を注入するために多大な時間と手間を要することから、製造コストの増大をまねいていた。

また、封止材107は熱可塑性樹脂からなるので、耐候性に劣るため、長期使用には適さないという問題があった。

#### 発明の開示

本発明の第1態様は上記事情に鑑みてなされたもので、電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制するとともに、長期使用時における耐候性に優れ、かつ、液状またはゲル状の電解質の充填を容易に行うことが可能な光電変換素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の第1態様は、筐体と、前記筐体内に収納された積層体と、を具備し、前記積層体は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用

極と、該作用極の前記多孔質酸化物半導体層側において前記作用極に対向して配置される対極と、前記作用極および前記対極の間の少なくとも一部に配された電解質層と、を具備し、前記積層体の上面および下面は前記筐体の内面と直接的または間接的に接しており、前記筐体のうち少なくとも作用極と接する部分は太陽光を透過する光学特性を備えた材料からなる光電変換素子を提供する。

上記光電変換素子では、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体が、その上面および下面を筐体の内面に直接的または間接的に接するように収納されている。つまり、直接的であっても間接的であっても、筐体の内面が積層体の上面および下面を挟み込むように構成したことにより、筐体を封止することで積層体からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となるので、積層体に熱が加わる影響を著しく低減できる。ゆえに、電極接着時に加わる熱の影響を受けて色素が所定の機能を阻害されるという従来の課題は解消され、色素はその性能を安定に発揮できるので、安定した光電変換特性が得られる。また、筐体のうち少なくとも作用極と接する部分が、太陽光を透過する光学特性を備えた材料から構成されていれば、太陽光を積層体からなるセル構成部材内に取り込むことができる。

また、かかる構成の光電変換素子では、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体を利用できるので、例えば一方の電極上に液状またはゲル状の電解質を滴下、塗布、または吹き付けた後、その上から他方の電極を挟み込んで圧力を加えることによって、電極のうちの作用極を構成する多孔質酸化物半導体層の表面に液状またはゲル状の電解質を浸透させて電解質層を形成でき、これにより電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体を形成できる。その際、電極間に挟まれた液状またはゲル状の電解質は、毛細管現象により隙間からこぼれ出ることはない。したがって、従来多大な時間を要した電解液の注入工程を省けるので、光電変換素子の製造に要するコストをさらに削減することが可能となる。

さらに、上記構成によれば、従来のように樹脂からなる封止剤を用いる必要がないため、長期使用時における耐候性が改善されることから、光電変換特性の長期安定性に優れた光電変換素子の提供が可能となる。

さらにまた、上記光電変換素子では、積層体からなるセル構成部材が筐体内に設置されており外気と触れることがない構成を採用している。すなわち、密閉された空間内にセル構成部材が納められているので、従来の光電変換素子よりも対環境特性に優れた光電変換素子が得られる。

上記光電変換素子では、前記対極と前記筐体との間に弾性部材を設けることにより、弾性部材の反発力によって、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体は筐体内で上下方向から強固に押しつけられた状態で保持される。よって、上下の電極がその面内方向に相対的な位置ずれを起こしにくくなるので、外力に対する高い形状安定を備えるとともに、耐震性にも優れた光電変換素子の提供が可能となる。

上記光電変換素子において、前記筐体の内部を通過し前記積層体の側面に接触しないように、前記対極と前記作用極に一端がそれぞれ接続され、前記筐体の外に他端がそれぞれ延びる導電体を個別に設けてなる構成を採用すると、外部回路と接続するために用いられる導電体の他端を、筐体の如何なる箇所からでも自由に筐体外に導出させることが可能となる。したがって、筐体内に積層体からなるセル構成部材が内在してなる本発明の第1態様の光電変換素子は、外部回路系に合わせた多様な設置条件に応えることができる。

前記導電体の他端の好適な一例としては、前記筐体の側面から筐体の外に延びる構成が挙げられる。かかる構成によれば、複数の光電変換素子を直列に接続させる場合、筐体の側部同士を接触するように、2次元的に筐体を並べて配置するだけでよいことから、施工に要する時間を大幅に短縮できる。特に、従来のような光電変換素子同士を接続するための回路が不要となることから、ユニットを低コストで製造できる。

また、前記導電体の他端の好適な他の一例としては、前記筐体の底部から筐体の外に延びる構成が挙げられる。かかる構成によれば、複数の光電変換素子を直列に接続させる場合、筐体の底部を外部回路と接触するように、2次元的に筐体を並べて配置するだけでよいことから、施工に要する時間を大幅に短縮できる。特に、光電変換素子同士を接続するための外部回路が筐体の下敷きとなることから、外部回路は光電変換素子を内蔵する筐体で保護された状態になることから、

耐環境特性を一段と向上できる。

この形態の光電変換素子は、例えば、屋根材や壁材の一部あるいは全部として利用できる。

本発明の第1態様は、内底面を有する箱体および蓋体を具備する筐体を提供する工程と、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極を提供する工程と、前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層上に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、前記筐体の箱体の前記内底面に前記対極を配置する工程と、前記対極に前記電解質層が接するように前記対極に前記作用極を重ねて積層体を形成する工程と、前記作用極を覆うように前記筐体の前記蓋体を配置する工程と、前記筐体の外側から前記積層体の表面と直交する方向に荷重を加えて筐体を封止する工程と、を有する光電変換素子の製造方法を提供する。

上記製造方法においては、前記作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程により、多孔質酸化物半導体層の表面上に液状またはゲル状の電解質を均一に行き渡らせることができる。

ここで、作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状またはゲル状の電解質を充填することとは、多孔質酸化物半導体層の表面に液状またはゲル状の電解質を浸透させることを含む意味とする。また、液状の電解質とは、通常、電解液と呼ばれるものであり、ヨウ素・ヨウ化物イオンなどの電解質成分を溶媒に溶解させた溶液を指す。

例えば、作用極と対極のうちの一方の電極上に液状またはゲル状の電解質を滴下、塗布、または吹き付けた後、その上から他方の電極を挟み込んで圧力を加えることによって、電極のうちの作用極を構成する多孔質酸化物半導体層の表面に液状またはゲル状の電解質を浸透させて電解質層を形成でき、これにより電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体を形成できる。

すなわち、この工程によれば、従来のように作用極と対極との間の狭い空間に注入口を通して液状またはゲル状の電解質を強制的に注入する必要がないため、作用極と対極との間に液状またはゲル状の電解質が行き渡らない領域が発生した

り、あるいは液状またはゲル状の電解質が局在してしまう等の不具合が解消される。

さらに、筐体を構成する箱体の内底面に前記対極を設け、該対極に前記電解質層が接するように前記作用極を重ねて積層体を形成し、該作用極を覆うように前記筐体を構成する蓋体を配した後、前記筐体の外側から前記積層体の表面と直交する方向に荷重を加えて筐体を封止する工程により、筐体を封止することで積層体からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となる。筐体を封止する際に、筐体に局所的に熱を加えたとしても、積層体に熱が加わることは殆どない。ゆえに、この工程を採用すれば、従来の電極接着時に加わる熱の影響を受けて色素が所定の機能を阻害されるという問題が解消される。

したがって、本発明の第1態様に係る製造方法は、上述した特徴を備えてなる光電変換素子、すなわち、電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制できるとともに、長期使用時における耐候性に優れ、かつ、液状またはゲル状の電解質の充填を容易に行うことが可能な光電変換素子の安定した製造に寄与する。

本発明の第2態様は上記事情に鑑みてなされたもので、色素増感半導体電極に電解液を滴下して注入することが可能であり、かつ、優れた発電効率が得られる、光電変換素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の第2態様は、内底面を有する箱体および積層体を具備し、前記積層体は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、該作用極の前記多孔質酸化物半導体層側において前記作用極に対向して配置される対極と、前記作用極および前記対極との間の少なくとも一部に配された電解質層と、を具備し、前記積層体は、該対極が前記箱体の内底面と直接的または間接的に接するように前記箱体内に収納され、該箱体は前記作用極を用いて封止されている光電変換素子を提供する。

かかる構成の光電変換素子では、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体が、対極を内底面と直接的または間接的に接するように箱体内に収納され、箱体は作用極を用いて封止されている。つまり、作用極が筐体を構成する蓋体を兼ねている。



この構成を採用した光電変換素子では、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体を利用できるので、例えば一方の電極上に液状またはゲル状の電解質を充填して、その上から他方の電極を挟み込むことで積層体を形成できる。その際、電極間に挟まれた電解質が毛細管現象によって隙間からこぼれ出ることはない。したがって、従来多大な時間を要した電解液の注入工程を省けるので、光電変換素子の製造に要するコスト化をさらに削減することが可能となる。

上述した光電変換素子において、前記作用極を構成する第1基板としては、太陽光を透過する光学特性と耐熱性とを兼ね備えた材料が好ましい。太陽光を透過する光学特性を有することにより、筐体内に収納されている積層体まで太陽光を十分に到達させることができる。また、耐熱性を有することにより、封止の際に受ける熱的影響で反りなどの発生が抑制され、電極間距離が保持されるので発電特性の長期安定性が確保される。

本発明の第2態様は、内底面を有する箱体を具備する筐体を提供する工程と、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極を提供する工程と、前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、前記対極が前記箱体の前記内底面に直接的または間接的に接するように前記筐体の前記箱体の前記内底面に前記対極を配置する工程と、前記対極に前記電解質層が接するように前記対極に前記作用極を重ねて積層体を形成する工程と、該作用極を前記筐体を覆うように配置する工程と、レーザ法または接着法により前記作用極を前記箱体に封止して前記筐体を作製する工程と、を有する光電変換素子の製造方法を提供する。

かかる製造方法は、特に、筐体を構成する箱体の内底面と直接的または間接的に前記対極を設け、該対極に前記電解質層が接するように前記作用極を重ねて積層体を形成し、該作用極が前記筐体の蓋体となるように配した後、レーザ法または接着法により前記作用極を前記箱体に封止して前記筐体を作製する工程を備えているので、充填することで電解質が注入できるという利点を保ったまま、従来のように樹脂を用いることなく、封止する部分にレーザ照射をする（レーザ法と呼ぶ）か、あるいは接着剤を設ける（接着法と呼ぶ）だけで簡便に封止することができる。つまり、本発明の第2態様に係る製造方法では、蓋体と箱体の接続部

のみレーザー照射または接着して封止するため、従来の封止法のようにセル自体すなわち積層体に対して加熱や加圧などの負荷をかけることなく、筐体を構成する箱体の中にセルを形成する積層体を収納し、その上に蓋体を設け、筐体を一括して封止することができる。また、封止用の樹脂が回り込むことによる不具合の発生も回避されるので好ましい。

本発明の第3態様は上記事情に鑑みてなされたものであり、優れた発電効率が得られ、かつ発電効率の変動が抑えられ、また光電変換素子の受光面の全面において発電効率のばらつきがほとんど無い光電変換素子を提供することを目的とする。

本発明の第3態様は、筐体と、複数の積層体と、を具備し、前記複数の積層体は前記筐体内に配列して封止されており、前記積層体の各々は、作用極と、対極と、前記作用極と前記対極との間に挟まれた電解質層と、を具備し、前記筐体は、裏板と、該裏板の外周部に設けた枠体とを具備し、前記枠体は、側壁部と窓枠部とを有し、前記窓枠部は前記裏板に対向して配置され前記積層体を前記裏板方向に押圧し、前記積層体は集電配線部を有し、前記窓枠部は、前記積層体の前記集電配線部の位置に対応した領域に設けられていることを特徴とする光電変換素子を提供する。

本発明の第3態様にかかる発明は、前記側壁部が前記裏板に対して着脱可能であるか、前記窓枠部が前記側壁部に対して着脱可能であることを特徴とする。

本発明の第3態様にかかる発明は、前記積層体と前記裏板との間に弾性部材が設けられていることを特徴とする。

本発明の第4態様は、上記事情に鑑みてなされたもので、安価に製造することが可能で、長期信頼性および発電効率に優れ、不具合発生時に修理や交換が容易な光電変換素子を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、本発明の第4態様は、積層体と、前記積層体を収容する筐体と、を具備し、前記積層体は、作用極と、対極と、前記作用極および前記対極との間に形成された電解質層と、を具備し、前記筐体は、前記積層体を覆っている枠体と、前記積層体を前記枠体に固定する蓋体とを備え、前記枠体は前記作用極において前記導電体が形成されている位置に対応した領域を覆ってい

る光電変換素子を提供する。

上記光電変換素子において、前記導電体が前記作用極の周縁部に設けられていることが好ましい。

上記光電変換素子において、前記蓋体が前記枠体に取り外し可能に固定されていることが好ましい。

上記光電変換素子において、前記対極と前記蓋体との間に弾性部材が介在していることが好ましい。

本発明の第5態様は、前記事情に鑑みてなされたもので、安価に製造することが可能で、長期信頼性および発電効率に優れ、不具合発生時に修理や交換が容易な光電変換素子を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために、本発明の第5態様は、積層体と、前記積層体を収容する筐体と、を具備し、前記積層体は、作用極と、対極と、前記作用極および前記対極との間に形成された電解質層と、を具備し、前記筐体は、前記積層体を覆う本体と、前記積層体を前記本体に固定する蓋体とを備え、前記蓋体は前記本体に取り外し可能に固定されている光電変換素子を提供する。

本発明の第5態様は、作用極、対極およびこれらの間に形成された電解質層とからなる積層体と、これらを収容する筐体とを備えた光電変換素子であって、前記筐体は、前記積層体を覆う本体からなり、前記作用極が前記本体に取り外し可能に固定されている光電変換素子を提供する。

上記光電変換素子において、前記対極と前記筐体との間に弾性部材が介在していることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、従来技術による色素増感型太陽電池の一例を示す断面図である。

図2は、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面図である。

図3は、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子の他の一例を示す断面図である。

図4は、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面図である。

図5は、本発明の第2実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面図である。

図6は、本発明の第3実施形態の光電変換素子の一例である色素増感型太陽電池を示す平面図である。

図7は、図6中、A-A線における断面図である。

図8は、本発明の第3実施形態の色素増感型太陽電池の別例を示す断面図である。

図9は、本発明の第3実施形態の色素増感型太陽電池のさらに別の例を示す断面図である。

図10は、本発明の第4実施形態に係る光電変換素子の第1例である色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

図11は、図10の色素増感型太陽電池を示す概略平面図である。

図12は、本発明の第4実施形態に係る光電変換素子の第2例である色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

図13は、本発明の第5実施形態に係る光電変換素子の第1例である色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

図14は、本発明の第5実施形態に係る光電変換素子の第2例である色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の各実施例に限定されるものではなく、例えばこれら実施例の構成要素同士を適宜組み合わせてもよい。

##### (第1実施形態)

以下、実施例に基づいて本発明の第1実施形態を詳しく説明する。

図2は、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子の一例を示す模式的な断面図である。

この色素増感型太陽電池（光電変換素子）210は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層（酸化物電極とも呼ぶ）213を有する作用極（窓極とも呼ぶ）218と、作用極218の多孔質酸化物半導体層213側においてこれに対向して配置される対極219と、およびこれら両極の間の少なくとも一部

に電解質層 216 とを配してなる。作用極 218 は、例えば第 1 基板 211 とその上に順に配される透明導電膜 212 および酸化物電極 213 からなる。一方の対極 219 は、例えば第 2 基板 215 とその上に配される導電膜 214 からなる。

電解質層 216 を作用極 218 と対極 219 で挟んで形成される積層体 220 がセル構成部材、すなわち光電変換素子として機能する。色素増感型太陽電池 210 において、積層体 220 はこれを取り囲む筐体 221 の内側に収納されており、積層体 220 の上面および下面は筐体 221 の内面と接している。ここで、筐体 221 のうち少なくとも作用極 218 と接する部分、すなわち図 2 に示した蓋体 225 は、太陽光を透過する光学特性を備えた材料から構成される。

色素増感型太陽電池 210 では、電解質層 216 を作用極 218 と対極 219 で挟んで形成される積層体 220 が、その上面および下面を筐体 221 の内面に接するように収納されており、筐体 221 の内面が積層体 220 の上面および下面を挟み込むような構成を備えている。したがって、筐体 221 を例えば蓋体 225 と箱体 222 の側部 224 が接する部分で封止すれば、積層体 220 からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となる。

なお、図 2 において積層体 220 に向かう矢印は、筐体 221 を封止した際に積層体 220 に加わる力の方向を示している。積層体 220 に対してこのような向きに外力が加わったとき、積層体 220 において横ズレが発生するのを抑制したり、あるいは積層体 220 が上下方向に柔軟性を保ちながら強固に固定されるように積層体 220 を封止する目的から、対極 219 と筐体 221 を構成する底部 223 との間には弾性部材 226 を設けることが好ましい。

また、同様の理由から、作用極 218 と筐体を構成する蓋体 225 との間には隙間充填材 227 が挿入される。ただし、隙間充填材 227 は作用極 218 上に配置されることから明らかなように、隙間充填材 227 としては太陽光の透過特性に優れた材料が好適に用いられる。また、隙間充填材 227 としてシリコーンオイルを充填すると、第 1 基板 211 と蓋体 225 間に存在する空気層を除去することができ、透明度が上昇することから望ましい。

弾性部材 226 や隙間充填材 227 の設置は、上下の電極がその面内方向に相対的な位置ずれを抑制するとともに、外力に対する形状安定性が向上し、かつ耐

震性が付与されるため望ましい。

さらに、色素増感型太陽電池210では、筐体221の内部を通過し積層体220の側面に接触しないように、対極219と作用極218に一端がそれぞれ接続され、筐体221の外に他端がそれぞれ延びる導電体228、229を個別に設けた構成を採用している。

この構成によれば、不図示の外部回路と接続するために用いられる導電体228、229の他端を、筐体221の如何なる箇所からでも自由に筐体外に導出させることが可能なので、外部回路系に合わせた多様な設置条件に応えることができる。

作用極218に一端が接続され、筐体221の外に他端が延びる導電体228にあつては、筐体221の内部を通過し積層体220の側面に接触しないようにするため、例えば図2に示すように、積層体220の側面と導電体228の間に上述した弾性部材226を挟み込むように設けても構わない。図2には、導電体228が弾性部材226と筐体221の側部224に挟まれるように配した例を示したが、導電体228が弾性部材226内を貫通するように設けてもよい。

図2に示した導電体228、229は、それぞれの他端が筐体221の側部224から筐体221の外に延びるように構成されている。このような構成を採用した場合は、個々の光電変換素子を格納した筐体の側面同士を接触するように、2次元的に並べて配置するだけで、複数の光電変換素子を直列に接続することが可能となる。従来、光電変換素子同士を接続する際に要した接続部材や接続回路が一切不要であり、接続はただ筐体を並べて配置するだけでよいことから、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮できる。また、光電変換素子同士の接続部材や接続回路が省けるので、ユニットを低コストで製造できるようになる。積層体を挟む筐体を全て透明な部材で形成した光電変換素子は、窓ガラスの代用として用いることができる。

図3は、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子の他の一例を示す模式的な断面図である。図3に示す光電変換素子210は、導電体228'、229'の他端がそれぞれ、筐体221の底部223から筐体221の外に延びるように構成されている以外は、図2に示す光電変換素子210と同じである。このような構

成を採用した場合、筐体 221 の底部 223 を外部回路と接触するように、2 次元的に筐体 221 を並べて配置するだけで、複数の光電変換素子を直列に接続することが可能となる。従来、光電変換素子同士を接続する際に要した接続部材や接続回路が一切不要であり、ただ筐体を載置する側に導電体 228'、229' との接点を配置するだけで光電変換素子同士を接続できることから、本発明の第 1 実施形態に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮する。また、光電変換素子同士の接続部材や接続回路が省けるので、ユニットを低コストで製造できる。この構成の光電変換素子ならば、屋根瓦やタイルのように取り扱うことができるので、例えば、屋根材や壁材などの一部あるいは全部として利用することができる。

本発明の第 1 実施形態に係る第 1 基板 211 としては、光透過性の材料からなる板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常太陽電池の透明基板として用いられるものであればどのようなものも用いることができる。液状またはゲル状の電解質への耐性などを考慮して適宜選択すればよいが、用途上、できるだけ光透過性の高い基板が好ましい。

第 1 基板 211 の色素増感半導体電極 213 側の面には金属、炭素、導電性金属酸化物層などからなる透明導電膜 212 を形成して導電性を与えておくことが好ましい。透明導電膜 212 として金属層や炭素層を形成する場合には透明性を著しく損ねない構造とすることが好ましく、導電性と透明性を損なわない薄膜を形成できるものという観点から金属の種類も適宜選択される。導電性金属酸化物としては、例えば ITO、 $\text{SnO}_2$ 、フッ素ドープの  $\text{SnO}_2$  などを用いることができる。

第 1 基板 211 に載置された透明導電層 2 の上にはさらに半導体多孔質膜に増感色素を担持させて形成された色素増感半導体電極 213 が設けられる。第 1 基板 211、透明導電層 2 および色素増感半導体電極 213 により作用極（密極）218 が構成される。色素増感半導体電極 213 の半導体多孔質膜を形成する半導体としては特に限定はされず、通常、太陽電池用の多孔質半導体を形成するに用いられるものであればどのようなものも用いることができ、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、

$\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ などを用いることができる。多孔質膜を形成する方法としては、例えばゾルゲル法からの膜形成、微粒子の泳動電着、発泡剤による多孔質化、ポリマービーズなどとの混合物塗布後の余剰成分の除去などの方法を例示できるが、これらに限定されるものではない。

増感色素としては、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素なども使用することができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定無く選ぶことができる。

第2基板215としては、特に光透過性を有する必要はないことから金属板を用いることができるし、第1基板211と同様のものを用いても構わない。第2基板215の上には導電膜214を設けた電極が対極219として用いられる。導電膜214としては、例えば、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後の熱処理により形成した炭素や白金などの層が好適に用いられるが、電極として機能するものであれば特に限定されるものではない。

上述した作用極218と対極219との間には電解質層216が設けられ、積層体220からなるセル構成部材を形成している。後述するように、本発明の第1実施形態に係る積層体220は、作用極218を構成する多孔質酸化物半導体層213上に液状またはゲル状の電解質を滴下、塗布、または吹き付けた後、対極219に液状またはゲル状の電解質が接するように作用極218を重ね、積層体の表面と直交する方向に荷重を加える方法によって形成される。

ゆえに、本発明の第1実施形態の電解質層216としては、従来は注入口から狭い電極間隙に注入することが困難であった粘性の高い材料でも使用できることから、ゲル状の電解質等のように、適当なゲル化剤を用いて液状の電解質をゲル化（擬固体化）したもので、かつ高粘度のものでも利用できるが、従来から用いられている如何なる材料であっても構わない。

前記電解質層216を構成する材料としては、例えば、電解質成分として、ヨウ素・ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジン等が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリル等の有機溶媒に溶解されてなる液状の電解質（通常、電解液と呼ばれるものである）、前記液状の電解質に、ゲル化剤として、ポリフッ



化ビニリデン、ポリエチレンオキシド誘導体、アミノ酸誘導体等が添加されてゲル化したゲル状の電解質等が挙げられる。

電解質層 216 を作用極 218 と対極 219 で挟んで形成される積層体 220 は筐体 221 内に収納されており、積層体 220 の上面および下面は筐体 221 の内面と間接的に接している。筐体 221 のうち少なくとも作用極 218 と接する部分、すなわち蓋体 225 は太陽光を透過する光学特性を備えた材料から構成され、例えばアクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ソーダガラスなど透明で剛性のある材質が挙げられる。筐体 221 の他の部分、すなわち底部 223 と側部 224 から構成される箱体 222 は、2つの電極から各々、筐体 221 の外部回路に延びる導電体 228、229 との絶縁性さえ確保されていれば、特にその材料は限定されない。

筐体 221 を構成する箱体 222 の内底面に対極 219 を設け、対極 219 に電解質層 216 が接するように作用極 218 を重ねて積層体 220 を形成し、この作用極 218 を覆うように筐体 222 を構成する蓋体 225 を配した後、筐体 221 の外側から積層体 220 の積層体の表面と直交する方向に荷重を加えて筐体 221 を封止することにより、色素増感型太陽電池 210 が得られる。

筐体 221 の封止方法は、例えば筐体 221 の側部 224 と蓋体 225 の接触部に圧力や熱を加えることにより行われる。しかし、積層体 220 は筐体 221 内には収納されているが、筐体 221 の封止箇所から離れて位置するように配置されているので、この封止に伴う熱が積層体 220 に及ぶおそれはない。例えばレーザにより封止を行えば、熱可塑性樹脂を使わない構成にすることが可能となる。

また、作用極（窓極）218 上に、電解質層 216 を形成する液状またはゲル状の電解質を滴下、塗布、または吹き付けた後、その上から対極 219 を重ね、液状またはゲル状の電解質を作用極 218 と対極 219 とで挟み込んで圧力を加えることによって、作用極 218 を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層 216 を形成でき、これにより電解質層 216 を作用極 218 と対極 219 で挟んで形成される積層体 220 を形成できる。

このため、従来のように対極 219 に孔を開け、電解液を注入し、孔をふさぐ

という複雑な工程を省くことができるので、製造工程を簡略できるほか労力の削減が図れるので、低コストな光電変換素子が得られる。さらには、作用極（窓極）218と対極219間の距離を従来より狭くすることが可能であるため、色素増感型太陽電池の発電効率を向上させることができる。さらには、作用極（窓極）218を構成する第1基板211と筐体221を構成する蓋体225との間に、隙間充填材227としてシリコンオイルを充填すると、第1基板211と蓋体225間に存在する空気層を除去することができ、透明度が上昇することから望ましい。

以上説明したように、本発明の第1実施形態は、筐体内に電解質層216を作用極218と対極219で挟んで形成される積層体220からなるセル構成部材が収納されている。このため、筐体を封止すれば積層体220からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となるので、従来問題であった電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を回避することができる光電変換素子が得られる。また、積層体220からなるセル構成部材が筐体内に収納されているので、長期使用時における耐候性に優れた光電変換素子の提供が可能となる。さらには、本発明の第1実施形態は、筐体内に収納する前に、電解質層216を作用極218と対極219で挟んで形成される積層体220を作製できるので、電極間への液状またはゲル状の電解質の注入は極めて容易に行うことができるので、製造コストの大幅な低減に貢献する。

なお、本実施形態では、色素増感型太陽電池（光電変換素子）210として、対極219と筐体221の底部223との間には弾性部材226が設けられ、また作用極218と蓋体225との間には隙間充填材227が挿入され、積層体220の上面および下面が筐体221の内面と間接的に接した構成の色素増感型太陽電池（光電変換素子）210を例示したが、弾性部材226や隙間充填材227が設けられておらず、積層体220の上面および下面が筐体221の内面と直接、接するように筐体内221に積層体220が収容された色素増感型太陽電池（光電変換素子）であっても構わない。また、積層体220を複数並べ、筐体221内に収容する構造であっても構わない。

（第2実施形態）

上記で、図4に示すような本発明の第1実施形態の光電変換素子250を記載した。この光電変換素子250は、次に述べるような主に2つの観点から改良されている。

第1には、電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制するとともに、長期使用時における耐候性に優れ、電解液の注入を容易に行うことが可能である。

すなわち、図4の構成によれば、2枚の電極すなわち作用極258と対極259に熱が直接的に加わることがないので、上述した色素に対する熱の影響を回避できる。また、色素増感半導体電極253に電解液を滴下して挟み込むことにより、作用極258と対極259で挟んで形成される積層体260を形成することが可能なため、電解液の注入工程が省けるという利点がある。さらに、作用極258と対極259は筐体251の内側に収納されているので、外部から直接的な衝撃を受けることがないため、外力に対する強度が確保されるという長所も備えている。

第2には、電極を構成する基板に歪みや破損が生じることなく封止でき、基板の厚みを薄くすることができ、かつ、電気的な接続安定性も確保される。

すなわち、光電変換素子250では、筐体251の内部を通過し積層体260の側面に接触しないように、対極259と作用極258に一端がそれぞれ接続され、筐体251の外に他端がそれぞれ延びる導電体268、269を個別に設けたことにより、光電変換素子250は外部との電気的な接続が図れる。特に、作用極258に一端が接続された導電体268は、積層体260の一側面と筐体261との間に配された弾性部材266aと、作用極258を構成する透明導電膜52との接触面に沿って延びるように配置されているので、導電体268が積層体260の側面と接触して短絡するのを防止できるとともに、封止した際に弾性部材266aが変形しても導電体268はその影響を受けることが無いので、導電体268の一端と作用極258との間で電気的接続の安定性が確保される。

このように作用極258がその端部近傍で偏った圧力を受けにくい形態とすることにより、作用極258を構成する第1基板251として、厚さが例えば0.3mmという極めて薄いガラス基板の採用が可能となるので、ひいては光電変換

素子250を薄くすることができる。

以下、実施例に基づいて本発明の第2実施形態を説明するが、本発明の第2実施形態は上述した作用と効果を満たす構成であればよく、これらの例に限定されるものではない。

図5は、本発明の第2実施形態に係る光電変換素子の一例を示す模式的な断面図である。

この色素増感型太陽電池（光電変換素子）310は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層（酸化物電極とも呼ぶ）313を有する作用極（窓極とも呼ぶ）318と、作用極318の多孔質酸化物半導体層313側においてこれに対向して配置される対極319と、およびこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層316とを配してなる。作用極318は、例えば第1基板311とその上に順に配される透明導電膜312および酸化物電極313からなる。一方の対極319は、例えば第2基板315とその上に配される導電膜314からなる。

電解質層316を作用極318と対極319で挟んで形成される積層体320がセル構成部材、すなわち光電変換素子として機能する。色素増感型太陽電池310において作用極318の一部である第1基板311は、セルを形成する一方の電極として働くとともに、筐体を構成する蓋体としての役割も果たす。つまり、積層体320は、これを取り囲む箱体322と蓋体（作用極318）とからなる筐体の内側に収納されており、積層体320の下面は箱体322の内底面と接している。筐体の蓋体としての役割も果たす作用極318を構成する第1基板311には、太陽光を透過する光学特性を備えた材料が好適に用いられる。

色素増感型太陽電池310では、電解質層316を作用極318と対極319で挟んで形成される積層体320がその下面を、箱体322の内底面すなわち底部323の内面に接するように収納されており、作用極318の一部である第1基板311が蓋体として働く。つまり、色素増感型太陽電池310における積層体320は、筐体を形成する箱体322の底部323と蓋体でもある第1基板311とによって、上面および下面を挟み込むように構成されている。

したがって、筐体を構成する箱体322の内底面すなわち底部323の内面と直接的または間接的に接するように対極319を設け、対極319に電解質層3

16が接するように作用極318を重ねて積層体320を形成し、作用極318の一部である第1基板311が筐体の蓋体となるように配した後、レーザ法により作用極318の第1基板311と箱体322の側部324が接する部分で封止すれば、積層体320を有するセル構成部材も含め一括で封止することが可能となる。

この構成を採用した光電変換素子310では、電解質層316を作用極318と対極319で挟んで形成される積層体320を利用できるので、例えば一方の電極上に液状またはゲル状の電解質を充填して、その上から他方の電極を挟み込むことで積層体を形成できる。その際、電極間に挟まれた電解液は、毛細管現象により隙間からこぼれ出ることはない。したがって、本発明の第2実施形態によれば、従来多大な時間を要した電解液の注入工程を省けるので、本発明の第2実施形態は低コストな光電変換素子の提供に寄与する。

さらに、上述した光電変換素子310において、前記作用極を構成する第1基板としては、太陽光を透過する光学特性とレーザ光を受光した際に生じる熱に耐えうる特性（耐熱性）とを兼ね備えた材料が好ましい。太陽光を透過する光学特性を有することにより、筐体内に収納されている積層体まで太陽光を十分に到達させることができる。また、耐熱性を有することにより、封止の際に受ける熱的影響で反りなどの発生が抑制され、電極間距離が保持されるので発電特性の長期安定性が確保される。

なお、図5において積層体320に向かう矢印は、筐体321を封止した際に積層体320に加わる力の方向を示している。積層体320に対してこのような向きに外力が加わったとき、積層体320において横ズレが発生するのを抑制したり、あるいは積層体320が上下方向に柔軟性を保ちながら強固に固定されるように積層体320を封止する目的から、対極319と筐体321を構成する底部323との間には弾性部材326を設けることが好ましい。

この弾性部材326の設置は、上下の電極がその面内方向に相対的な位置ずれを抑制するとともに、外力に対する形状安定性が向上し、かつ耐震性が付与されるため望ましい。

また、色素増感型太陽電池310では、第1基板311を有する蓋体と箱体3

22で構成される筐体の内側を通過し積層体320の側面に接触しないように、対極319と作用極318に一端がそれぞれ接続され、筐体321の外に他端がそれぞれ延びる導電体328、329を個別に設けてなる構成を採用している。

この構成によれば、不図示の外部回路と接続するために用いられる導電体328、329の他端を、筐体321の如何なる箇所からでも自由に筐体外に導出させることが可能なので、外部回路系に合わせた多様な設置条件に応えることができる。

作用極318に一端が接続され、筐体の外に他端が延びる導電体328にあつては、筐体321の内部を通過し積層体320の側面に接触しないようにするため、例えば図5に示すように、積層体320の一部を構成する酸化物電極313、導電膜314および第2基板315の各側面と導電体328との間に弾性部材326aを挟み込むように設けても構わない。これにより、筐体の蓋体を形成する作用極318の第1基板311の内側を通過し、積層体320の一部を構成する酸化物電極313、導電膜314および第2基板315の各側面に接触しないように、対極319と作用極318に一端がそれぞれ接続され、筐体の外に他端がそれぞれ延びる導電体328、329を個別に設けることが可能となり、光電変換素子310は外部との電氣的な接続が図れる。

特に、光電変換素子310では、作用極318に一端が接続された導電体328は、積層体320の一部を構成する酸化物電極313、導電膜314および第2基板315の各側面と導電体328との間に設けられた弾性部材326aと、作用極318を構成する透明導電膜312の端部312aとが接触してなる面に沿って延びるように配置されている。この配置は、導電体328が積層体320の一部を構成する酸化物電極313や導電膜314の側面と接触して短絡するのを防ぐ。また、封止した際に弾性部材326aが縮んでその形状が変化した場合でも、導電体328は弾性部材326aの中を通過せずに、透明導電膜312の端部312aと弾性部材326aとの接触面に存在するので、その影響を大きく受けることは殆ど無い。よって、導電体328の一端と作用極318を構成する透明導電膜312との電氣的接続は極めて安定に保たれるので、この電氣的接続の改善は光電変換素子の出力特性の長期安定性をもたらす。

また、光電変換素子 310 では、筐体の側部 324 を積層体 320 の側面 320t と接するように配置した。このように積層体 320 の側方に空隙を設けない構成とすることにより、作用極 318 はその中央部のみならず端部近傍においても必ず対極 319 と接した状態が保たれる。したがって、封止した際に、作用極 318 は端部近傍で偏った圧力を受けることがないので、作用極 318 を構成する第 1 基板 331 などが歪んだり破損する可能性を低く抑えることが可能となる。

筐体が積層体の全ての側面と接するように配置する形態が最も好ましいが、このように、作用極 318 に一端が接続された導電体 328 を積層体 320 の厚さ方向へ導く箇所のみ、筐体の側部 324 と、積層体 320 の一部を構成する酸化物電極 313、導電膜 314 および第 2 基板 315 の各側面との間に弾性部材 346a を配置する形態としても構わない。弾性部材 346a として絶縁性を有する部材を用いることにより、積層体 320 と導電体 328 が短絡するおそれが回避できるので好ましい。導電体 328 が存在する近傍のみに弾性部材 346a を設けて、筐体の他の側部 324 と積層体 320 との間は接するように配置すれば、上述した作用がほぼ同様に得られる。

本発明の第 2 実施形態に係る光電変換素子の製造方法は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層 313 を有する作用極 318、この作用極 318 の多孔質酸化物半導体層 313 側においてこれに対向して配置される対極 319、およびこれら両極 318、319 の間の少なくとも一部に電解質層 316 を配した光電変換素子 310 の製造方法であって、次の 2 つの工程を少なくとも具備している。

第 1 の工程においては、作用極 318 を構成する多孔質酸化物半導体層 318 に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層 316 を形成する。

第 2 の工程においては、筐体を構成する箱体 322 の内底面すなわち底部 323 の内面と直接的または間接的に接触させて対極 319 を設け、この対極 319 に電解質層 316 が接するように作用極 318 を重ねて積層体 318 を形成し、この作用極 318 を構成する第 1 基板 311 が筐体の蓋体となるように配した後、作用極 318 を形成する第 1 基板 311 と箱体 322 の側部 324 との接触部をレーザー法または接着法により封止して筐体を作製する。

上記第1の工程によれば、封止した後ではなく、予め充填することで液状またはゲル状の電解質を注入することができる。つまり、従来の製造方法における電解液を注入する際の問題、まず、2枚の電極板を融着しセルの形を組んでから、予め開けておいた注入口を通して、極めて狭い空間を固定する2枚の電極間に注入し、最後に注入口に蓋をしなければならない、製造工程が複雑になる問題や、電解液の粘度が高いと、電解液を注入するために多大な時間と手間を要する問題、これらの理由から製造コストが増大するという問題を全て、本発明の第2実施形態に係る第1の工程は解消できる。

上記第2の工程によれば、作用極318を形成する第1基板311と箱体322の側部324との接触部をレーザ法または接着法により封止して筐体を作製するので、この封止の際に加わる熱が伝導して色素増感半導体電極313に吸着した色素に及ぼす影響を一段と抑制できる。

以下では、前述した光電変換素子310を例として好適な各構成部材を説明する。

本発明の第2実施形態に係る第1基板311としては、光透過性の材料からなる板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常太陽電池の透明基板として用いられるものであればどのようなものも用いることができる。電解液への耐性などを考慮して適宜選択すればよいが、用途上、できるだけ光透過性の高い基板が好ましい。

第1基板311の色素増感半導体電極313側の面には金属、炭素、導電性金属酸化物層などを有する透明導電膜312を形成して導電性を与えておくことが好ましい。透明導電膜312として金属層や炭素層を形成する場合には透明性を著しく損ねない構造とすることが好ましく、導電性と透明性を損なわない薄膜を形成できるものという観点から金属の種類も適宜選択される。導電性金属酸化物としては、例えばITO、 $\text{SnO}_2$ 、フッ素ドープの $\text{SnO}_2$ などを用いることができる。

第1基板311に載置された透明導電層302の上にはさらに半導体多孔質膜に増感色素を担持させて形成された色素増感半導体電極313が設けられる。第



1 基板 311、透明導電層 302 および色素増感半導体電極 313 により作用極（窓極）318 が構成される。色素増感半導体電極 313 の半導体多孔質膜を形成する半導体としては特に限定はされず、通常、太陽電池用の多孔質半導体を形成するに用いられるものであればどのようなものも用いることができ、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  などを用いることができる。多孔質膜を形成する方法としては、例えばゾルゲル法からの膜形成、微粒子の泳動電着、発泡剤による多孔質化、ポリマービーズなどとの混合物塗布後の余剰成分の除去などの方法を例示できるが、これらに限定されるものではない。

増感色素としては、ピビリジン構造、タービリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素なども使用することができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定無く選ぶことができる。

第2基板 315 としては、特に光透過性を有する必要はないことから金属板を用いることができるし、第1基板 311 と同様のものを用いても構わない。第2基板 315 の上には導電膜 314 を設けた電極が対極 319 として用いられる。導電膜 314 としては、例えば、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後の熱処理により形成した炭素や白金などの層が好適に用いられるが、電極として機能するものであれば特に限定されるものではない。

上述した作用極 318 と対極 319 との間には電解質層 316 が設けられ、積層体 320 を有するセル構成部材を形成している。後述するように、本発明の第2実施形態に係る積層体 320 は、作用極 318 を構成する多孔質酸化物半導体層 313 に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層 316 を形成した後、対極 319 に電解質層 316 が接するように作用極 318 を重ねて積層体 320 を形成した後、積層体 320 の積層体の表面と直交する方向に荷重を加える方法によって形成される。

ゆえに、本発明の第2実施形態の電解質層 316 としては、従来は注入口から狭い電極間隙に注入することが困難であった粘性の高い材料でも使用できることから、適当なゲル化剤を用いて電解液をゲル化（凝固体化）したもので、かつ高粘度のものでも利用できるが、従来から用いられている如何なる材料であっても

構わない。

電解質層 316 を作用極 318 と対極 319 で挟んで形成される積層体 320 は、箱体 322 と第 1 基板 311 を有する蓋体とで構成される筐体内に収納されており、積層体 320 の下面は筐体の箱体 322 を構成する底部 323 の内面と直接的または間接的に接している。筐体のうち少なくとも蓋体、すなわち作用極 318 を構成する第 1 基板 311 としては、上述したように太陽光を透過する光学特性を備えた材料から構成され、例えばアクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ソーダガラスなど透明で剛性のある材質が挙げられる。筐体の他の部分、すなわち底部 323 と側部 324 から構成される箱体 322 は、2 つの電極から各々、筐体の外部回路に延びる導電体 328、329 との絶縁性さえ確保されていれば、特にその材料は限定されない。

例えば、筐体を構成する箱体 322 の内底面と直接的に接して対極 319 を設け、対極 319 に電解質層 316 が接するように作用極 318 を重ねて積層体 320 を形成し、この作用極 318 を覆うように筐体 322 を構成する蓋体すなわち第 1 基板 311 を配した後、この蓋体と筐体の箱体 322 の接続部のみレーザ照射して封止する。これにより、従来の封止法のようにセル自体すなわち積層体に対して加熱や加圧などの負荷をかけることなく、筐体を構成する箱体の中にセルを形成する積層体を収納するとともに、筐体を一括して封止することにより、色素増感型太陽電池 310 が得られる。箱体 322 の内底面と対極 319 の間に弾性部材を設け、箱体 322 の内底面と対極 319 が間接的に接するように配しても構わない。また、レーザ照射して封止する方法に代えて、接着剤を用いて封止してもよい。

電解質層 316 を形成する電解液は、作用極（窓極）318 に滴下した後、対極 319 と挟み合わせることで充填することができるので、従来のように対極 319 に孔を開け、電解液を注入し、孔をふさぐという複雑な工程を省くことができるので、製造工程を簡略できるほか労力の削減が図れるので、低コストな光電変換素子が得られる。

### （第 3 実施形態）

以下、実施例に基づいて本発明の第 3 実施形態を詳しく説明する。

図6は、本発明の第3実施形態の光電変換素子の一例として色素増感型太陽電池を示す平面図であり、図7は、図6中、A-A線における断面図である。

この色素増感型太陽電池401は、複数の積層体402が筐体403内の一平面に配列した状態で封止されて形成されている。

前記積層体402は、一方の面に多孔質酸化物半導体層421aが設けられた作用極421と、この多孔質酸化物半導体層421aに対向配置された対極422とが、これら作用極421と対極422間に電解質層（図示省略）が挟み込まれた状態で重ね合わされたものである。

前記作用極421は、ガラス基板、透光性プラスチックフィルム等の透明基板421bと、この透明基板421b上に設けられたスズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）等の透明導電膜421cと、透明導電膜421c上に設けられた多孔質酸化物半導体層421aとを具備している。

前記多孔質酸化物半導体層421aは、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、酸化ニオブ（ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ）等の酸化物半導体微粒子の表面にピピリジン、ターピリジン等の配位子を有するルテニウム錯体等の増感色素が吸着されたものからなる。

また、対極422は、導電性基板であり、ガラス基板等の基板422a上に、白金やカーボン等の金属等からなる薄膜の導電膜422bが形成されたものである。

前記作用極421と対極422との間に挟み込まれた電解質層（図示省略）は、ヨウ素・ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジン等の電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリル等の有機溶媒に溶解されている電解液や、前記電解液に、ゲル化剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド誘導体、アミノ酸誘導体等が添加されてゲル化しているゲル状の電解質等から構成されている。

電解質層を構成する電解液またはゲル状の電解質の大部分は、作用極421の多孔質酸化物半導体層の空隙部に含浸されている。これにより、多孔質酸化物半導体層421aの表面は、電解液またはゲル状の電解質によって被覆された状態となる。

また、電解質層を構成する電解液またはゲル状の電解質は、多孔質酸化物半導体層 4 2 1 a を構成する酸化物半導体微粒子の粒子間の空間の毛細管現象により積層体 4 0 2 の外周部からこぼれ出ることはない。

この積層体 4 0 2 においては、透明基板 4 2 1 b 側から太陽光等の光が入射すると、作用極 4 2 1 と対極 4 2 2 との間に起電力が生じるようになっている。

前記作用極 4 2 1 の外周部には、集電配線部 4 0 5 が設けられている。この集電配線部 4 0 5 は、透明基板 4 2 1 b 上に、導電性粉末を含有する導電性ペーストが塗布乾燥されて形成された導電膜、白金やカーボン等の金属等からなる薄膜、半田付けにより形成された配線等から構成され、透明導電膜 4 2 1 c に電氣的に接続されたものである。

この集電配線部 4 0 5 を介して、積層体 4 0 2 と、筐体 4 0 3 に設けられた外部接続用端子（図示省略）とが電氣的に接続できるようになっている。

ここで、隣接する積層体 4 0 2 において、隣り合う透明導電膜 4 2 1 c や集電配線部 4 0 5 の間には、後述する弾性部材 4 4 1 等の絶縁性材料が設けられ、隣接する積層体 4 0 2 間でこれらの透明導電膜 4 2 1 c 同士、また集電配線部 4 0 5 同士が互いに電氣的に接触しないようになっている。

前記積層体 4 0 2 が収容されている筐体 4 0 3 は、ステンレス等の金属板やプラスチック等の合成樹脂製の平板等から構成された裏板 4 3 1 と、この裏板 4 3 1 の外周部に設けられた枠体 4 3 2 とを具備している。

枠体 4 3 2 は、裏板 4 3 1 の外周部の全域に渡って裏板 4 3 1 に対して略垂直に突設された側壁部 4 3 2 a と、裏板 4 3 1 に対向するように配置された窓枠部 4 3 2 b とを具備している。前記窓枠部 4 3 2 b は、側壁部 4 3 2 a の上端部から積層体 4 0 2 側に向けて延びて側壁部 4 3 2 a と一体に形成されており、例えばステンレス等の金属板を折り曲げ成形したものやプラスチック等の合成樹脂製のもの等が適用できる。

前記枠体 4 3 2 を構成する側壁部 4 3 2 a と、裏板 4 3 1 の外周部とは、エポキシ系接着剤等の剥離可能な接着剤によって着脱可能に接着、固定されている。例えば、裏板 4 3 1 と側壁部 4 3 2 a との接着部分に、硬く鋭利な先端部を備えた治具を差し込むことによって、前記接着剤は剥離し、裏板 4 3 1 と側壁部 4 3

2 a とを分離させることができる。

前記裏板 4 3 1 上には、ポリウレタン、ポリエチレン、ゴムスポンジ等から構成されたシート状の弾性部材 4 4 1 が設けられている。この弾性部材 4 4 1 上には、複数の積層体 4 0 2 が、互いに接するように 2 次元的に並べられて配置されている。ここで、図 6 では、2 点鎖線は、積層体 4 0 2 間の境界線を示している。

これら積層体 4 0 2 は、その作用極 4 2 1 が上方に向くように設けられており、窓枠部 4 3 2 b 上方から入射した太陽光等の光を多孔質酸化物半導体層 4 2 1 a が吸収して起電力が生じるようになっている。

この積層体 4 0 2 の作用極 4 2 1 の透明基板 4 2 1 b が、色素増感型太陽電池 4 0 1 の受光面 4 1 1 となる。

なお、側壁部 4 3 2 a と積層体 4 0 2 間には、隙間ができないように前記弾性部材 4 4 1 や、シリコンオイル等の隙間充填材 4 4 2 等が設けられていても構わない。

前記枠体 4 3 2 を構成する窓枠部 4 3 2 b は、側壁部 4 3 2 a の上端部から積層体 4 0 2 側に向けて延びた框部 4 3 2 c と、框部 4 3 2 c に接続された中棧部 4 3 2 d とを具備している。框部 4 3 2 c は、側壁部 4 3 2 a に接する集電配線部 4 0 5 の位置に対応した領域に設けられている。また、中棧部 4 3 2 d は、隣接する積層体 4 0 2 の境界近傍の集電配線部 4 0 5 の位置に対応した領域に設けられている。

一例として、図 6、図 7 に示された色素増感型太陽電池 4 0 1 では、矩形状の積層体 4 0 2 が、その外周部に集電配線部 4 0 5 が設けられた状態で、矩形状の裏板 4 3 1 上に隙間無く 2 次元的に配置されている。この積層体 4 0 2 の外周部に設けられた集電配線部 4 0 5 の位置に対応した領域に、中棧部 4 3 2 d がマトリクス状に框部 4 3 2 c に連設されて設けられている。

窓枠部 4 3 2 b を構成する框部 4 3 2 c と中棧部 4 3 2 d によって囲まれた領域は、開口部 4 3 2 e となり、この開口部 4 3 2 e は、積層体 4 0 2 の作用極 4 2 1 の多孔質酸化物半導体層 4 2 1 a の位置に対応した領域に設けられることになる。

このため、作用極 4 2 1 の透明基板 4 2 1 b のうち、多孔質酸化物半導体層 4

21aの位置に対応する領域は、窓枠部432bの開口部432eを介して外方に露出した状態となる。

また、前記窓枠部432bは、裏板431上に配置された複数の積層体402と当接しており、この窓枠部432bによって積層体402が裏板431に向かって押圧されるようになっている。

なお、窓枠部432bと積層体402の作用極421との接触面には、リング等のシール材が設けられていても構わない。シール材が設けられたことによって、窓枠部432bと積層体402の作用極421との密封性を高めることができる。

複数の積層体402を筐体403内に封止して色素増感型太陽電池401を形成する方法について、以下に例示する。

多孔質酸化物半導体層421aが設けられた作用極421と対極422を用意する。この作用極421は、公知の方法で製造でき、例えば、透明基板421b上に透明導電膜421cをスパッタ法等により形成した後、酸化物半導体微粒子を含有するペーストを透明導電膜421c上に塗布して加熱処理することで製造できる。

そして、作用極421の外周部に集電配線部405を形成する。

前記作用極421の多孔質酸化物半導体421aの表面または対極422の表面に、電解液またはゲル状の電解質を、滴下、塗布することによって設ける。そして、作用極421と対極422とを、その間に電解液またはゲル状の電解質を挟み込んだ状態で重ね合わせて積層体402を形成する。

裏板431上に弾性部材441を設け、この弾性部材441上に、複数の積層体402をその対極422が弾性部材441に向いた状態で配置する。導線（図示省略）等を対極422と電気的に接続し、この導線を筐体403に設けられた外部接続用端子（図示省略）に電気的に接続する。

なお、集電配線部405の位置に対応する領域に隙間充填材442を設けておいても構わない。

次に、集電配線部405の位置に対応した領域に框部432cと中枠部432dとが設けられた窓枠部432bと、側壁部432aとを具備した枠体432を

用意し、枠体432の窓枠部432bを作用極421に当接させ、窓枠部432bによって積層体402を裏板431方向に押圧した状態で、枠体432と裏板431の外周部とを剥離可能な接着剤によって着脱可能に接着、固定する。

この窓枠部432bによる押圧力によって、電解液またはゲル状の電解質は、作用極421と対極422の表面全面に行き渡り、また電解液またはゲル状の電解質が、作用極421の多孔質酸化物半導体層421aの多孔質の内部の酸化物半導体表面まで行き渡る。

積層体402を筐体403内に隙間無く密封封止できるように、予め枠体432の大きさが調整されており、積層体402は、枠体432の窓枠部432bによって裏板431方向に押圧された状態で、枠体432の側壁部432aの全周に渡って隙間無く密封封止される。

この例によると、窓枠部432bが、側壁部432aに接する集電配線部405の位置に対応した領域に設けられた框部432cと、隣接する積層体402の境界近傍の集電配線部405の位置に対応した領域に設けられた中棧部432dとを具備したことによって、この框部432cと中棧部432dによって囲まれた開口部432eを介して作用極421の多孔質酸化物半導体層421aが外方に露出したまま、框部432cと中棧部432dによって各積層体402を裏板431方向に押圧することができる。

窓枠部432bは、各積層体402の外周部に設けられた集電配線部405の位置に対応した領域に当接して積層体402を裏板431方向に押圧するため、押圧力は各積層体402の外周部近傍を中心に加わることになる。

このため、積層体402の配置位置が、裏板431の外周部近傍であるかまたは裏板431の中央近傍であるかに関わらず、各積層体402に加わる押圧力をほぼ一定とすることができる。これにより色素増感型太陽電池401の受光面411の全面に渡って作用極421と対極422間の距離がほぼ一定となり、発電効率のばらつきを抑制できる。

また、窓枠部432bには、框部432cに中棧部432dが連設されたことによって、窓枠部432bは、ねじれ強度に優れ、従来の同重量の平板状の蓋体に比べて反り難く、この窓枠部432bの変形による押圧力の変動を抑えること

ができ、各積層体402において作用極421と対極422間の距離の変動が抑えられ、ほぼ一定の発電効率が得られる。

本発明の第3実施形態では、窓枠部432bによって積層体402が裏板431方向に押圧されるようになっており、作用極421と対極422とを、その間に電解液またはゲル状の電解質を挟み込んだ状態で重ね合わせ、窓枠部432bによって積層体402を裏板431方向に押圧した状態で、枠体432と裏板431の外周部とを固定することによって、積層体402を筐体403内に一括して密封封止できる。

さらに、前述したように、窓枠部432bは、発電に寄与しない集電配線部405の位置に対応した領域に設けられ、かつ窓枠部432bの開口部432eを介して作用極421の多孔質酸化物半導体層421aが外方に露出されたことによって、色素増感型太陽電池401の受光面411に対する多孔質酸化物半導体層（図7中、斜線領域）421aの面積比を大きくとることができ、色素増感型太陽電池401の受光面411をさらに有効に利用できる。

また、窓枠部432bの開口部432eを介して作用極421の多孔質酸化物半導体層421aが外方に露出されたことによって、太陽光等の光を、直接、作用極421に入射させて多孔質酸化物半導体層421aに吸収させることができる。

このため、光が蓋体を透過して作用極に入射する構成とは異なり、光が作用極421に入射される前に光の強度が減少することが無く、発電効率をより向上させることができる。

また、窓枠部432bが集電配線部405の位置に対応した領域に設けられたことによって、太陽光等の光が集電配線部405に入射せず、光の照射による集電配線部405の温度上昇を抑制できる。

通常、集電配線部405は、ガラス基板等の基板上に、導電性ペーストが塗布乾燥されて形成された導電膜、白金やカーボン等の金属等からなる薄膜、半田付けにより形成された配線等が形成されたものである。このような集電配線部405は、温度が上昇すると、基板との熱膨張係数の差によって基板との界面近傍に熱応力が生じ、基板から剥離する場合がある。



このため、集電配線部405の温度上昇が抑制されたことによって、温度上昇により基板から集電配線部405が剥離することを抑制でき、優れた長期安定性が得られる。

また、裏板431と積層体402との間に弾性部材441が設けられたことによって、積層体402を裏板431方向に押圧する押圧力が積層体402に加わった際、積層体402が横ズレすることを抑制でき、また積層体402を上下方向に柔軟性を保ちながら強固に固定した状態で積層体402を筐体403内に封止できる。

さらに、弾性部材441や隙間充填材442が設けられたことによって、作用極421と対極422との相対的な位置関係が面内方向にずれることを抑制でき、かつ外力に対して優れた形状安定性や耐震性が得られる。

また、枠体432を構成する側壁部432aと、裏板431の外周部とが、剥離可能な接着剤によって着脱可能に接着、固定されたことによって、接着剤を剥離して側壁部432aと裏板431とを分離させることができる。このため、側壁部432aと裏板431とを分離した後、各積層体402を裏板431上から取り外すことができ、積層体402の交換や、裏板431や枠体432の再利用が可能となる。

なお、本発明の第3実施形態の技術範囲は、上記の実施形態に限定されるものではなく、本発明の第3実施形態の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

例えば、側壁部432aと裏板431とは、ねじ等によって着脱可能に固定されていても構わない。

また、側壁部432aと窓枠部432bとが一体に形成されておらず、側壁部432aに対して窓枠部432bが着脱可能であっても構わない。これにより、側壁部432aと窓枠部432bとを分離した後、本実施形態と同様に、各積層体402を裏板431上から取り外すことができ、積層体402の交換や、裏板431や枠体432の再利用が可能となる。

例えば、本実施形態と同様に、剥離可能な接着剤やねじ等を用いることによって側壁部432aと窓枠部432bとは着脱可能に固定される。また、図8に示

されたように弾性爪４０６等の係止手段や、図９に示されたように係合爪等の係合手段が設けられたフラップ４０７等を用いることによって、側壁部４３２ａに対して窓枠部４３２ｂを着脱可能に固定させることができる。

図８は、本発明の第３実施形態に係る光電変換素子の他の一例として、係止手段として複数の弾性爪４０６が側壁部４３２ａの上面側の端部４３２ｆに複数設けられた色素増感型太陽電池を示す断面図である。

前記複数の弾性爪４０６は、側壁部４３２ａの上面側の端部４３２ｆに突設されており、これら複数の弾性爪４０６によって取り囲まれた内側の空間４６１に窓枠部４３２ｂを押し込んでいくと、複数の弾性爪４０６の間を押し広げるようにして、側壁部４３２ａ内に配置された積層体４０２へ向かって窓枠部４３２ｂを挿入できるようになっている。

前記弾性爪４０６は、プラスチック等の合成樹脂製であり側壁部４３２ａと一体に成形されたものであり、側壁部４３２ａからの突出先端の側面に突出され、窓枠部４３２ｂの框部４３２ｃに係合される形状になっている。この弾性爪４０６の側壁部からの突出先端に形成されている傾斜面４６２は、複数の弾性爪４０６によって囲まれる空間４６１への窓枠部４３２ｂの押し込みや、この押し込みによる複数の弾性爪４０６の押し開きを円滑に実現するものであり、窓枠部４３２ｂの受け入れが円滑になされるように、空間４６１をテーパ状に拡張するような形状になっている。

窓枠部４３２ｂを空間４６１を介して、積層体４０２へ向かって押し込んでいった窓枠部４３２ｂが先端爪４６３を超えて、先端爪４６３よりも積層体４０２の側へ移動すると、弾性爪４０６の先端爪４６３が、弾性爪４０６の弾性復元力によって、窓枠部４３２ｂの框部４３２ｃの上面に係合する。

このとき、弾性爪４０６は、窓枠部４３２ｂを積層体４０２に向かって押圧した状態で、窓枠部４３２ｂを着脱可能に保持する機能を果たす。

図９は、本発明の第３実施形態に係る光電変換素子のさらに他の一例として、側壁部４３２ａの上面側の端部４３２ｆに回動自在にフラップ４０７が設けられた色素増感型太陽電池を示す断面図である。

前記フラップ４０７は、側壁部４３２ａの上面側の端部４３２ｆに回動自在に

設けられており、このフラップ407に設けられた係合爪471等の係合手段と、窓枠部432bの框部432cに設けられた断面L字状の被係合手段408とが係合することによって、窓枠部432bを積層体402に向かって押圧した状態で、窓枠部432bを着脱可能に保持できるようになっている。

前記フラップ407は、プラスチック製の一体成形品であり、側壁部432aの上面側の端部432fとほぼ同じ幅の板体472と、この板体472の先端に板体472に対して垂直に突設された係合爪471等の係合手段とを具備しており、その断面形状はL字状である。

前記板体472は、側壁部432aの上面側の端部432fに沿って設けられた円柱状の軸部によって軸支されており、フラップ407は、軸部を中心として回動できるようになっている。

また、窓枠部432bの框部432cに突設された被係合手段408は、框部432cの上面の外周部から突出する延出部481と、この延出部481の突出先端の側面に突出され、フラップ407の係合爪471に係合される断面矩形状の先端爪482とを有する形状になっている。この被係合手段408は、框部432cの上面の外周部全域に渡って設けられている。

積層体402上に設けられた窓枠部432bに向かってフラップ407を回動すると、フラップ407の係合爪471先端は、窓枠部432bの框部432cに当接して窓枠部432bを裏板431方向へ押圧しながら、窓枠部432bの被係合手段408に向かって移動する。

フラップ407の係合爪471と窓枠部432bの被係合手段408とが係合すると、フラップ407の係合爪471によって、窓枠部432bは、積層体402に向かって押圧された状態で着脱可能に保持される。

窓枠部が、集電配線部の位置に対応した領域に設けられたことによって、開口部を介して作用極の多孔質酸化物半導体層が外方に露出したまま、窓枠部によって各積層体を裏板方向に押圧することができる。窓枠部は、各積層体の外周部に設けられた集電配線部の位置に対応した領域に当接して積層体を裏板方向に押圧するため、押圧力は各積層体の外周部近傍を中心に加わることになる。

このため、各積層体に加わる押圧力をほぼ一定とすることができ、色素増感型

太陽電池の受光面の全面に渡って作用極と対極間の距離がほぼ一定となり、発電効率のばらつきを抑制できる。

また、窓枠部には、框部に中棧部が連設されたことによって、窓枠部は、ねじれ強度に優れ、従来の同重量の平板状の蓋体に比べて反り難く、この窓枠部の変形による押圧力の変動を抑えることができ、各種層体において作用極と対極間の距離の変動が抑えられ、ほぼ一定の発電効率を得られる。

また、窓枠部によって積層体が裏板方向に押圧されるようになっており、作用極と対極とを、その間に電解液またはゲル状の電解質を挟み込んだ状態で重ね合わせ、窓枠部によって積層体を裏板方向に押圧した状態で、枠体と裏板の外周部とを固定することによって、積層体を筐体内に一括して密封封止できる。このため、従来のように作用極と対極とがシール層で貼り合わせられた単セルを用いる必要が無く、色素増感型太陽電池の受光面を有効に利用できる。

さらに、窓枠部の開口部を介して作用極の多孔質酸化物半導体層が外方に露出されたことによって、色素増感型太陽電池の受光面に対する多孔質酸化物半導体層の面積比を大きくとることができ、色素増感型太陽電池の受光面をさらに有効に利用できる。

また、窓枠部の開口部を介して作用極の多孔質酸化物半導体層が外方に露出されたことによって、太陽光等の光を、直接、作用極に入射させて多孔質酸化物半導体層に吸収させることができ、光が蓋体を透過して作用極に入射する構成とは異なり、光の強度が減少することが無いため、発電効率をより向上させることができる。

#### (第4実施形態)

以下、本発明の第4実施形態を実施した光電変換素子について、図面を参照して説明する。

図10は、本発明の第4実施形態に係る光電変換素子の一例である、色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。図11は、図10の色素増感型太陽電池を示す概略平面図である。

図10および図11中、符号510は色素増感型太陽電池、511は第1基板、512は透明導電膜、513は多孔質酸化物半導体層、514は作用極、515

は電解質層、516は第2基板、517は導電膜、518は対極、519は弾性部材、520は導電体、521は隙間充填材、525は積層体、530は筐体、531は枠体、532は蓋体、533は接着剤層、534は接着剤層をそれぞれ示している。

この色素増感型太陽電池510は、増感色素が表面に担持された多孔質酸化物半導体層513が一方の面514aに設けられた作用極514と、一方の面514aと対向して配置された対極518と、一方の面514aと対極518における一方の面514aと対向する面518a（以下、「対極518の一方の面518a」と称する）との間に形成された電解質層515と、一方の面514aの周縁部に設けられた導電体520と、これらを収容する筐体530とから概略構成されている。

なお、この色素増感型太陽電池510では、電解質層515を形成する電解質の大部分が、多孔質酸化物半導体層513の空隙部分に含浸された状態となっている。

作用極514は、第1基板511と、この一方の面511a上に順に形成された透明導電膜512および多孔質酸化物半導体層513とを具備している。また、作用極514の一方の面514aにおける周縁部には、多孔質酸化物半導体層513の側面513aを囲むように導電体520が設けられている。

対極518は、第2基板516と、この一方の面516a上に形成された導電膜517とを具備している。

色素増感型太陽電池510において、電解質層515を作用極514と対極518で挟んで形成される積層体525が光電変換素子として機能する。

色素増感型太陽電池510において、積層体525は、積層体525の側面525aおよび作用極514における他方の面514bの一部を覆っている枠体531と、対極518の他方の面518bに接して積層体525を枠体531に固定する蓋体532とを有する筐体530内に収容されている。

枠体531は、積層体525の側面525aの全域を外側から覆っている枠部531Aと、枠部531Aから、これと垂直かつ内方（中心方向）に突設された押圧部531Bとを具備している。そして、枠部531Aの内面531aには積

層体525の側面525aが接するか、または、枠部531Aの内面531aの近傍に積層体525の側面525aが配されるように、積層体525が筐体530内に收容されている。また、押圧部531Bの内面531bには、接着剤層533を介して作用極514の他方の面514bが接している。また、押圧部531Bは、作用極514の他方の面514bにおいて、その一方の面514aに形成されている導電体520の位置に対応した領域を覆うように設けられており、押圧部531Bの端面531cと、導電体520の多孔質酸化物半導体層513側の側面520aとがほぼ同一面上に存在している。

また、蓋体532は、弾性部材519を介して対極518の他方の面518bに接している。さらに、蓋体532は、接着剤層534を介して枠体531に固定されている。

なお、押圧部531Bが、作用極514の他方の面514bにおいて、その一方の面514aに形成されている導電体520の位置に対応した領域を覆うように設けられている構造は、図10に示すように、押圧部531Bの端面531cと、導電体520の多孔質酸化物半導体層513側の側面520aとがほぼ同一面上に存在している構造だけでなく、押圧部531Bの端面531cが多孔質酸化物半導体層513の存在する領域に存在する構造や、押圧部531Bの端面531cが導電体520の側面520aよりも枠部531A側の領域に存在する構造を含む。

また、蓋体532と導電体520との間には、弾性部材519を介し、かつ、対極518の側面を囲むように隙間充填材521が配されている。なお、本発明の第4実施形態の光電変換素子にあつては、隙間充填材は設けられていなくてもよい。

このような構成とすることにより、積層体525は、その上面および下面が枠体531の押圧部531Bと蓋体532で挟み込まれて、その積層体の表面と直交する方向に押圧された状態で、筐体530内に收容される。また、この状態で、積層体525の側面525aの全域が枠部531Aに覆われて、積層体525は筐体530によって一括して封止されている。

なお、蓋体532は、接着剤層534を介して枠体531に固定されているが、

枠体531と蓋体532との間に、剃刀の刃などの薄く、硬い刃物を挿入することにより、蓋体532は、枠体531から容易に取り外すことができるようになっていることが好ましい。また、蓋体532の固定は、接着に限らず、ねじ止めなどで行ってもよい。

第1基板511としては、光透過性の材料からなる基板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常、太陽電池の透明基板として用いられるものであればいかなるものでも用いることができる。第1基板511は、これらの中から電解液への耐性などを考慮して適宜選択されるが、用途上、できる限り光透過性に優れた基板が好ましい。

透明導電膜512は、第1基板511に導電性を付与するために、その一方の面511aに形成された金属、炭素、導電性金属酸化物などからなる薄膜である。

透明導電膜512として金属薄膜や炭素薄膜を形成する場合、第1基板511の透明性を著しく損なわない構造とする。透明導電膜512を形成する導電性金属酸化物としては、例えば、インジウムスズ酸化物 (Indium-Tin Oxide, ITO)、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、フッ素ドープの酸化スズなどが用いられる。

多孔質酸化物半導体層513は、透明導電膜512の上に設けられており、その表面には増感色素が担持されている。多孔質酸化物半導体層513を形成する半導体としては特に限定されず、通常、太陽電池用の多孔質半導体を形成するのに用いられるものであればいかなるものでも用いることができる。このような半導体としては、例えば、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) などを用いることができる。

多孔質酸化物半導体層513を形成する方法としては、例えば、ゾルゲル法からの膜形成、微粒子の泳動電着、発泡剤による多孔質化、ポリマービーズなどとの混合物塗布後における余剰成分の除去などの方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

増感色素としては、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むル

テニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの含金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などを適用することができ、これらの中から、用途、使用半導体に適した励起挙動を示すものを特に限定無く選ぶことができる。

電解質層 515 は、多孔質酸化物半導体層 513 内に電解液を含浸させて形成されたものか、または、多孔質酸化物半導体層 513 内に電解液を含浸させた後に、この電解液を適当なゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）して、多孔質酸化物半導体層 513 と一体に形成されたものが用いられる。

電解液としては、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分を、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解させたものが用いられる。

電解液をゲル化する際に用いられるゲル化剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド誘導体、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

第 2 基板 516 としては、第 1 基板 511 と同様のものや、特に光透過性を有する必要がないことから金属板、合成樹脂板などが用いられる。

導電膜 517 は、第 2 基板 516 に導電性を付与するために、その一方の面 516a に形成された白金などの金属、炭素などからなる薄膜である。導電膜 517 としては、例えば、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後の熱処理により形成した炭素や白金などの層が好適に用いられるが、電極として機能するものであれば特に限定されるものではない。

弾性部材 519 としては、発泡ポリエチレン、発泡ポリウレタン、ゴムスポンジなどが用いられる。

色素増感型太陽電池 510 では、積層体 525 を筐体 530 によって封止することにより、積層体 525 にはその積層体の表面と直交する方向に外力が加えられる。弾性部材 519 を対極 518 と蓋体 532 との間に介在させることにより、この外力によって、作用極 514 と対極 518 との間で横ズレが発生するのを抑制することができる。また、弾性部材 519 によって、積層体 525 を、その積層体の表面と直交する方向に柔軟性を保ちながら強固に筐体 530 に固定することができる。



導電体 520 としては、スクリーン印刷法により、銀などの導電性インクで回路形成したものや、はんだ付けをして回路形成したものなどが挙げられる。導電体 520 は、色素増感型太陽電池 510 内で発生した電子を効率良く収集するために、作用極 514 の周縁部に（多孔質酸化半導体層 513 の側面を囲むように）設けられている。

また、この導電体 520 を介して、積層体 525 と筐体 530 に設けられた外部接続用端子（図示略）とが電気的に接続できるようになっている。

隙間充填材 521 としては、発泡ポリエチレン、発泡ポリウレタン、ゴムスポンジなどが用いられる。

蓋体 532 と導電体 520 との間に隙間充填材 521 を介在させることにより、積層体 525 を筐体 530 によって封止する際に生じる外力によって、作用極 514 と対極 518 との間で横ズレが発生するのを抑制することができる。また、隙間充填材 521 によって、積層体 525 を、その積層体の表面と直交する方向に柔軟性を保ちながら強固に筐体 530 に固定することができる。

筐体 530 を構成する枠体 531 および蓋体 532 を形成する材料としては特に限定されないが、各種金属、セラミックス、各種合成樹脂などが用いられる。

接着剤層 533 を形成する接着剤としては、第 1 基板 511 を枠体 531 に接着可能なものであればいかなるものでも用いることができるが、特に、所定の外力を加えることによって、積層体 525 を枠体 531 から容易に取り外すことができるものが好ましい。接着剤層 533 を形成する接着剤としては、例えば、エポキシ系接着剤などが用いられる。

接着剤層 534 を形成する接着剤としては、接着剤層 533 を形成する接着剤と同様のものを用いることも可能であるが、蓋体 532 を枠体 531 に接着可能なものであればいかなるものでも用いることができる。特に、接着剤層 534 を形成する接着剤としては、所定の外力を加えることによって、蓋体 532 を枠体 531 から容易に取り外すことができるものが好ましい。接着剤層 534 を形成する接着剤としては、例えば、エポキシ系接着剤などが用いられる。

以上説明したように、色素増感型太陽電池 510 では、積層体 520 を組み立てた後に、作用極 514 と対極 518 の間に電解液を充填する必要がないので、

工程を簡略化することができる。また、色素増感型太陽電池 510 は、熱可塑性樹脂などからなる封止材を必要としないので、耐候性すなわち長期信頼性に優れている。さらに、色素増感型太陽電池 510 は、作用極 514 と対極 518 の間に距離をおく必要がないので、発電効率に優れている。

また、色素増感型太陽電池 510 は、筐体 530 を構成する枠体 531 に設けられた押圧部 531B が、作用極 514 の他方の面 514b において、一方の面 514a に形成されている導電体 520 の存する領域を覆っており、作用極 514 における発電に関与する部分が蓋板などで覆われることなく、積層体 525 が筐体 530 によって封止される。したがって、作用極 514 における発電に関与する部分に入射する光量が減少することがないため、色素増感型太陽電池 510 はより発電効率に優れたものとなる。

また、色素増感型太陽電池 510 では、導電体 520 が作用極 514 における一方の面 514a の周縁部に形成されているから、作用極 514 における発電に関与する部分の面積を大きくすることができるため、色素増感型太陽電池 510 はより発電効率に優れたものとなる。

さらに、色素増感型太陽電池 510 では、積層体 525 が接着剤層 533 を介して枠体 531 に取り外し可能に固定され、かつ、蓋体 532 が接着剤層 534 を介して枠体 531 に取り外し可能に固定されているから、積層体 525 に不具合が生じた場合、これを筐体 530 から取り外して修理したり、良品に交換したりすることができる。また、筐体 530 を繰り返し使用することができるので、製造コストを削減することもできる。

次に、本発明の第 4 実施形態に係る光電変換素子の製造方法の一例を、図 10 を参照して説明する。

この例では、まず、第 1 基板 511 における一方の面 511a 上に透明導電膜 512 および多孔質酸化物半導体層 513 が所定の方法により順に形成されてなる作用極 514 を用意する。

次いで、作用極 514 の一方の面 514a における周縁部に導電体 520 を設ける。

次いで、多孔質酸化物半導体層 513 に、予めゲル化剤が添加された電解液を

滴下して含浸させた後、この電解液をゲル化させて、多孔質酸化物半導体層 5 1 3 と一体をなす電解質層 5 1 5 を形成する。

次いで、作用極 5 1 4 の他方の面 5 1 4 b が接着剤層 5 3 3 を介して枠体 5 3 1 の押圧部 5 3 1 B の内面 5 3 1 b に接するように、枠体 5 3 1 内に作用極 5 1 4 を配置する。

次いで、導電膜 5 1 7 が電解質層 5 1 5 に重なるように、対極 5 1 8 を作用極 5 1 3 に重ねて、電解質層 5 1 5 を作用極 5 1 4 と対極 5 1 8 で挟んで形成される積層体 5 2 5 を、枠体 5 3 1 内に形成する。

次いで、対極 5 1 8 の側面を囲み、導電体 5 2 0 に当接するように隙間充填材 5 2 1 を配する。

次いで、弾性部材 5 1 9 を介して対極 5 1 8 を覆うように蓋体 5 3 2 を配する。

次いで、蓋体 5 3 2 の外側から積層体 5 2 5 の積層体の表面と直交する方向に荷重を加えながら、蓋体 5 3 2 を、接着剤層 5 3 4 を介して枠体 5 3 1 に固定し、筐体 5 3 0 で積層体 5 2 5 を封止することにより、色素増感型太陽電池 5 1 0 を得る。

図 1 2 は、本発明の第 4 実施形態に係る光電変換素子の第 2 例である、色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

この例では、上記第 1 例とは、筐体 5 3 0 によって積層体 5 2 5 を封止する構造が異なっている。図 1 2 において、図 1 0 に示した第 1 例の構成要素と同じ構成要素には同一符号を付して、その説明を省略する。

色素増感型太陽電池 5 4 0 において、枠部 5 3 1 A の内面 5 3 1 a には積層体 5 2 5 の側面 5 2 5 a が接しており、また、押圧部 5 3 1 B の内面 5 3 1 b には、封止部材 5 4 1 を介して作用極 5 1 4 の他方の面 5 1 4 b が接している。

また、蓋体 5 3 2 は、封止部材 5 4 2 を介して枠体 5 3 1 に接している。さらに、蓋体 5 3 2 は、螺子 5 4 3 によって枠体 5 3 1 に固定されている。

なお、筐体 5 3 0 による積層体 5 2 5 の封止を十分なものとするためには、封止部材 5 4 1 を嵌合するための溝などを有する嵌合部（図示略）を、枠体 5 3 1 の押圧部 5 3 1 B の内面 5 3 1 b および作用極 5 1 4 の一方の面 5 1 4 a に設けることが好ましい。また、封止部材 5 4 2 を嵌合するための溝などを有する嵌合

部（図示略）を、枠体531の枠部531Aにおける蓋体532と接触する面および蓋体532の枠部531Aと接触する面に設けることが好ましい。

封止部材541、542としては、ニトリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴムなどの弾性材料や、ポリ四フッ化エチレンなどからなるＯリング、ガスケットなどが用いられる。

螺子543としては、蓋体532を枠体531に接合、固定することができるものであればいかなるものでも用いることができる。

なお、この例では、蓋体532を枠体531に接合、固定する手段として、螺子543を例示したが、本発明の第4実施形態の光電変換素子はこれに限定されない。本発明の第4実施形態の光電変換素子にあつては、蓋体を枠体に接合、固定する手段としては、例えば、枠体に設けられた被係止部に、蓋体に回転可能に設けられたフラップ状の係止部を係止する手段や、枠体の枠部、押圧部および蓋体の表面に接するように筐体の外側に装着される、断面コ字形スリーブ状のパネのクランプ力によって挟み込む手段などを用いることもできる。また、前記被係止部に係止部を係止する手段は、被嵌合部に嵌合部を嵌合する手段であってもよい。

このような構成とすることにより、積層体525に不具合が生じた場合、積層体525を筐体530から容易に取り外して修理したり、良品に交換したりすることができる。

本発明の第4実施形態の光電変換素子は、積層体を組み立てた後に、作用極と対極の間に電解液を充填する必要がないので、工程を簡略化することができる。また、本発明の第4実施形態の光電変換素子は、熱可塑性樹脂などからなる封止材を必要としないので、耐候性すなわち長期信頼性に優れている。さらに、本発明の第4実施形態の光電変換素子は、作用極と対極の間に距離をおく必要がないので、発電効率に優れている。また、本発明の第4実施形態の光電変換素子は、筐体を構成する枠体に設けられた押圧部が、作用極における少なくとも導電体が形成されている領域を覆っており、作用極における発電に関与する部分が蓋板などで覆われることなく、電解質層を作用極と対極とで挟んで形成される積層体が筐体によって封止されているから、作用極における発電に関与する部分に入射す

る光量が減少することがないため、より発電効率に優れたものとなる。

また、本発明の第4実施形態の光電変換素子において、導電体を作用極の周縁部に形成すれば、作用極における発電に関与する部分の面積を大きくすることができ、基板の抵抗を下げることができるため、より発電効率に優れた光電変換素子を実現することができる。

また、本発明の第4実施形態の光電変換素子において、筐体を構成する枠体と蓋体を取り外し可能に固定すれば、積層体に不具合が生じた場合、これを筐体から取り外して修理したり、良品に交換したりすることができる。また、筐体を繰り返し使用することができるので、製造コストを削減することもできる。

さらに、本発明の第4実施形態の光電変換素子において、対極と蓋体との間に弾性部材を介在させれば、積層体の表面と直交する方向に外力が加えられても、作用極と対極との間で横ズレが発生するのを抑制することができる。また、弾性部材によって、積層体を、その積層体の表面と直交する方向に柔軟性を保ちながら強固に筐体に固定することができる。

#### (第5実施形態)

以下、本発明の第5実施形態を実施した光電変換素子について、図面を参照して説明する。

図13は、本発明の第5実施形態に係る光電変換素子の一例である、色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

図13中、符号610は色素増感型太陽電池、611は第1基板、612は透明導電膜、613は多孔質酸化物半導体層、614は作用極、615は電解質層、616は第2基板、617は導電膜、618は対極、619は弾性部材、620は積層体、630は筐体、631は本体、632は蓋体、641は封止部材、642は螺子をそれぞれ示している。

この色素増感型太陽電池610は、増感色素が表面に担持された多孔質酸化物半導体層613が一方の面614aに設けられた作用極614と、一方の面614aと対向して配置された対極618と、一方の面614aと対極618における一方の面614aと対向する面618a(以下、「対極618の一方の面618a」と称する)との間に形成された電解質層615と、これらを収容する筐体6

30とから概略構成されている。

なお、この色素増感型太陽電池610では、電解質層615を形成する電解質の大部分が、多孔質酸化物半導体層613の空隙部分に含浸された状態となっている。

作用極614は、第1基板611と、この一方の面611a上に順に形成された透明導電膜612および多孔質酸化物半導体層613とを具備している。

対極618は、第2基板616と、この一方の面616a上に形成された導電膜617とを具備している。

色素増感型太陽電池610において、電解質層615を作用極614と対極618で挟んで形成される積層体620が光電変換素子として機能する。

色素増感型太陽電池610において、積層体620は、積層体620の側面620aおよび対極618における他方の面618bを覆う断面凹状の本体631と、作用極614の他方の面614bに接して積層体620を本体631に固定する蓋体632とを有する筐体630内に收容されている。さらに、本体631は、弾性部材619を介して対極618の他方の面618bに接している。

また、蓋体632は、封止部材641を介して本体631に接している。さらに、蓋体632は、螺子642によって本体631に固定されている。

なお、筐体630による積層体620の封止を十分なものとするためには、封止部材641を嵌合するための溝などを有する嵌合部（図示略）を、本体631の蓋体632と接する面631aおよび蓋体632の一方の面632aに設けることが好ましい。

このような構成とすることにより、積層体620は、その上面および下面が本体631と蓋体632で挟み込まれて、その積層体の表面と直交する方向に押圧された状態で、筐体630内に收容される。また、この状態で、積層体620の側面620aの全域が本体631に覆われて、積層体620は筐体630によって一括して封止されている。

第1基板611としては、光透過性の材料からなる基板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常、太陽電池の透明基板として用いられるもので

あればいかなるものでも用いることができる。第1基板611は、これらの中から電解液への耐性などを考慮して適宜選択されるが、用途上、できる限り光透過性に優れる基板が好ましい。

透明導電膜612は、第1基板611に導電性を付与するために、その一方の面611aに形成された金属、炭素、導電性金属酸化物などからなる薄膜である。透明導電膜612として金属薄膜や炭素薄膜を形成する場合、第1基板611の透明性を著しく損なわない構造とする。透明導電膜612を形成する導電性金属酸化物としては、例えば、インジウムスズ酸化物 (Indium-Tin Oxide、ITO)、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、フッ素ドープの酸化スズなどが用いられる。

多孔質酸化物半導体層613は、透明導電膜612の上に設けられており、その表面には増感色素が担持されている。多孔質酸化物半導体層613を形成する半導体としては特に限定されず、通常、太陽電池用の多孔質半導体を形成するのに用いられるものであればいかなるものでも用いることができる。このような半導体としては、例えば、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) などを用いることができる。

多孔質酸化物半導体層613を形成する方法としては、例えば、ゾルゲル法からの膜形成、微粒子の泳動電着、発泡剤による多孔質化、ポリマービーズなどとの混合物塗布後における余剰成分の除去などの方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

増感色素としては、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの含金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などを適用することができ、これらの中から、用途、使用半導体に適した励起挙動を示すものを特に限定無く選ぶことができる。

電解質層615は、多孔質酸化物半導体層613内に電解液を含浸させて形成されたものか、または、多孔質酸化物半導体層613内に電解液を含浸させた後に、この電解液を適当なゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）して、多孔質酸化

物半導体層 6 1 3 と一体に形成されたものが用いられる。

電解液としては、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解されたものが用いられる。

電解液をゲル化する際に用いられるゲル化剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド誘導体、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

第 2 基板 6 1 6 としては、第 1 基板 6 1 1 と同様のものや、特に光透過性を有する必要がないことから金属板、合成樹脂板などが用いられる。

導電膜 6 1 7 は、第 2 基板 6 1 6 に導電性を付与するために、その一方の面 6 1 6 a に形成された白金などの金属、炭素などからなる薄膜である。導電膜 6 1 7 としては、例えば、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後の熱処理により形成した炭素や白金などの層が好適に用いられるが、電極として機能するものであれば特に限定されるものではない。

弾性部材 6 1 9 としては、発泡ポリエチレン、発泡ポリウレタン、ゴムスポンジなどが用いられる。

色素増感型太陽電池 6 1 0 では、積層体 6 2 0 を筐体 6 3 0 によって封止することにより、積層体 6 2 0 にはその積層体の表面と直交する方向に外力が加えられる。弾性部材 6 1 9 を対極 6 1 8 と本体 6 3 1 との間に介在させることにより、この外力によって、作用極 6 1 4 と対極 6 1 8 との間で横ズレが発生するのを抑制することができる。また、弾性部材 6 1 9 によって、積層体 6 2 0 を、その積層体の表面と直交する方向に柔軟性を保ちながら強固に筐体 6 3 0 に固定することができる。

本体 6 3 1 を形成する材料としては特に限定されないが、各種金属、セラミックス、各種合成樹脂などが用いられる。

蓋体 6 3 2 としては、太陽光を透過する光学特性を有する部材が用いられる。太陽光を透過する光学特性を有する部材としては特に限定されないが、例えば、アクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ソーダガラスなど透明で剛性のある材質からなる部材が挙げられる。

封止部材 6 4 1 としては、ニトリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、フッ



素ゴムなどの弾性材料や、ポリ四フッ化エチレンなどからなるＯリング、ガスケットなどが用いられる。

螺子６４２としては、蓋体６３２を本体６３１に接合、固定することができるものであればいかなるものでも用いることができる。

なお、この例では、蓋体６３２を本体６３１に接合、固定する手段として、螺子６４２を例示したが、本発明の第５実施形態の光電変換素子はこれに限定されない。本発明の第５実施形態の光電変換素子にあつては、蓋体を枠体に接合、固定する手段としては、例えば、枠体に設けられた被係止部に、蓋体に回転可能に設けられたフラップ状の係止部を係止する手段や、枠体の枠部、押圧部および蓋体の表面に接するように筐体の外側に装着される、断面コ字形スリーブ状のパネのクランプ力によって挟み込む手段などを用いることもできる。また、前記被係止部に係止部を係止する手段は、被嵌合部に嵌合部を嵌合する手段であってもよい。

以上説明したように、色素増感型太陽電池６１０では、積層体６２０を組み立てた後に、作用極６１４と対極６１８の間に電解液を充填する必要がないので、工程を簡略化することができる。また、色素増感型太陽電池６１０は、熱可塑性樹脂などからなる封止材を必要としないので、耐候性すなわち長期信頼性に優れている。さらに、色素増感型太陽電池６１０は、作用極６１４と対極６１８の間に距離をおく必要がないので、発電効率に優れている。

また、色素増感型太陽電池６１０では、蓋体６３２が封止部材６４１を介して本体６３１に取り外し可能に固定されて、積層体６２０が筐体６３０によって封止されているから、積層体６２０に不具合が生じた場合、これを筐体６３０から取り外して修理したり、良品に交換したりすることができる。また、筐体６３０を繰り返し使用することができるので、製造コストを削減することもできる。

次に、本発明の第５実施形態に係る光電変換素子の製造方法の一例を、図１３を参照して説明する。

この例では、まず、第１基板６１１における一方の面６１１ａ上に透明導電膜６１２および多孔質酸化物半導体層６１３が所定の方法により順に形成されてなる作用極６１４を用意する。

次いで、多孔質酸化物半導体層 6 1 3 に、予めゲル化剤が添加された電解液を滴下して含浸させた後、この電解液をゲル化させて、多孔質酸化物半導体層 6 1 3 と一体をなす電解質層 6 1 5 を形成する。

次いで、対極 6 1 8 の他方の面 6 1 8 b が、弾性部材 6 1 9 を介して本体 6 3 1 の内側の底面 6 3 1 a に接するように、本体 6 3 1 内に作用極 6 1 4 を配置する。

次いで、導電膜 6 1 7 が電解質層 6 1 5 に重なるように、対極 6 1 8 を作用極 6 1 3 に重ねて、電解質層 6 1 5 を作用極 6 1 4 と対極 6 1 8 で挟んで形成される積層体 6 2 0 を、本体 6 3 1 内に形成する。

次いで、作用極 6 1 4 の他方の面 6 1 4 b を覆うように蓋体 6 3 2 を配する。

次いで、蓋体 6 3 2 の外側から積層体 6 2 0 の積層体の表面と直交する方向に荷重を加えながら、蓋体 6 3 2 を、封止部材 6 4 1 を介して本体 6 3 1 に螺子 6 4 2 で固定し、筐体 6 3 0 で積層体 6 2 0 を封止することにより、色素増感型太陽電池 6 1 0 を得る。

図 1 4 は、本発明の第 5 実施形態に係る光電変換素子の第 2 例である、色素増感型太陽電池を示す概略断面図である。

図 1 4 中、符号 6 5 0 は色素増感型太陽電池、6 5 1 は第 1 基板、6 5 2 は透明導電膜、6 5 3 は多孔質酸化物半導体層、6 5 4 は作用極、6 5 5 は電解質層、6 5 6 は第 2 基板、6 5 7 は導電膜、6 5 8 は対極、6 5 9 は弾性部材、6 6 0 は積層体、6 7 0 は筐体（「本体」と言うこともある）、6 8 1 は封止部材、6 8 2 は螺子をそれぞれ示している。

この色素増感型太陽電池 6 5 0 は、増感色素が表面に担持された多孔質酸化物半導体層 6 5 3 が一方の面 6 5 4 a に設けられた作用極 6 5 4 と、一方の面 6 5 4 a と対向して配置された対極 6 5 8 と、一方の面 6 5 4 a と対極 6 5 8 におけるこの面と対向する面（以下、「一方の面」と称する）6 5 8 a との間に形成された電解質層 6 5 5 と、これらを収容する筐体 6 7 0 とから概略構成されている。

なお、この色素増感型太陽電池 6 5 0 では、電解質層 6 5 5 は多孔質酸化物半導体層 6 5 3 と一体に形成されている。

作用極 6 5 4 は、第 1 基板 6 5 1 と、この一方の面 6 5 1 a 上に順に形成され

た透明導電膜652および多孔質酸化物半導体層653とを具備している。また、作用極654の周縁部654cには、多孔質酸化物半導体層653が設けられておらず、第1基板651と透明導電膜652で構成されている。

対極658は、第2基板656と、この一方の面656a上に形成された導電膜657とを具備している。

色素増感型太陽電池650において、電解質層655を作用極654と対極658で挟んで形成される積層体660が光電変換素子として機能する。

色素増感型太陽電池650において、積層体660は、積層体660の側面660aおよび対極658における他方の面658bを覆う断面凹状の本体670内に收容されている。さらに、本体670は、弾性部材659を介して対極658の他方の面658bに接している。

また、作用極654の周縁部654cは、封止部材681を介して本体670に直接、接している。さらに、作用極654の周縁部654cは、螺子682によって本体670に固定されている。

なお、本体670による積層体660の封止を十分なものとするためには、封止部材681を嵌合するための溝などを有する嵌合部（図示略）を、本体670の周縁部654cと接する面670aおよび周縁部654cの本体670と接する面654dに設けることが好ましい。

このような構成とすることにより、積層体660の側面660aの全域が筐体670に覆われて、その積層体の表面と直交する方向に押圧された状態で、積層体660は筐体670によって一括して封止される。

第1基板651としては、上記第1基板611と同様のものが用いられる。

透明導電膜652としては、上記透明導電膜612と同様のものが設けられる。

多孔質酸化物半導体層653を形成する半導体としては、上記多孔質酸化物半導体層613を形成する半導体と同様のものが用いられる。

増感色素としては、上述の第1例と同様のものが用いられる。

電解質層655としては、上記電解質層615と同様のものが設けられる。

電解液としては、上述の第1例と同様のものが用いられる。

ゲル化剤としては、上述の第1例と同様のものが用いられる。

第2基板656としては、上記第2基板616と同様のものが用いられる。

導電膜657としては、上記導電膜617と同様のものが設けられる。

弾性部材659としては、上記弾性部材619と同様のものが用いられる。

筐体670を形成する材料としては特に限定されないが、上記本体631を形成する材料と同様のものが用いられる。

封止部材681としては、上記封止部材641と同様のものが用いられる。

螺子682としては、上記螺子642と同様のものが用いられる。

なお、この例では、作用極654を筐体670に接合、固定する手段として、螺子682を例示したが、本発明の第5実施形態の光電変換素子はこれに限定されない。本発明の第5実施形態の光電変換素子にあっては、蓋体を枠体に接合、固定する手段としては、例えば、筐体に設けられた被係止部に、作用極に回転可能に設けられたフラップ状の係止部を係止する手段や、作用極および筐体の表面に接するようにこれらの外側に装着される、断面コ字形スリーブ状のバネのクランプ力によって挟み込む手段などを用いることもできる。また、前記被係止部に係止部を係止する手段は、被嵌合部に嵌合部を嵌合する手段であってもよい。

以上説明したように、色素増感型太陽電池650では、積層体660を組み立てた後に、作用極654と対極658の間に電解液を充填する必要がないので、工程を簡略化することができる。また、色素増感型太陽電池650は、熱可塑性樹脂などからなる封止材を必要としないので、耐候性すなわち長期信頼性に優れている。さらに、色素増感型太陽電池650は、作用極654と対極658の間に距離をおく必要がないので、発電効率に優れている。

また、作用極654が筐体670の蓋を兼ねており、作用極654における発電に関与する部分が蓋に覆われていないから、作用極654における発電に関与する部分に入射する光量が減少することを抑制できるため、色素増感型太陽電池650はより発電効率に優れたものとなる。

また、色素増感型太陽電池650では、作用極654が封止部材681を介して筐体670に取り外し可能に固定され、作用極654が筐体670に直接、接して、積層体660が筐体670によって封止されているから、積層体660に不具合が生じた場合、これを筐体670から取り外して修理したり、良品に交換

したりすることができる。また、筐体670を繰り返し使用することができるので、製造コストを削減することもできる。

本発明の第5実施形態の光電変換素子は、積層体を組み立てた後に、作用極と対極の間に電解液を充填する必要がないので、工程を簡略化することができる。また、本発明の第5実施形態の光電変換素子は、熱可塑性樹脂などからなる封止材を必要としないので、耐候性すなわち長期信頼性に優れている。さらに、本発明の第5実施形態の光電変換素子は、作用極と対極の間に距離をおく必要がないので、発電効率に優れている。

また、本発明の第5実施形態の光電変換素子は、作用極が本体の蓋を兼ねており、作用極における発電に関与する部分が蓋に覆われていないから、作用極における発電に関与する部分に入射する光量が減少することを抑制できるため、色素増感型太陽電池はより発電効率に優れたものとなる。さらに、作用極が筐体の本体に取り外し可能に固定され、作用極が本体に直接接して、積層体が本体によって封止されているから、積層体に不具合が生じた場合、これを本体から取り外して修理したり、良品に交換したりすることができる。また、本体を繰り返し使用することができるので、製造コストを削減することもできる。

さらに、本発明の第5実施形態の光電変換素子において、対極と筐体との間に弾性部材を介在させれば、積層体の表面と直交する方向に外力が加えられても、作用極と対極との間で横ズレが発生するのを抑制することができる。また、弾性部材によって、積層体を、その積層体の表面と直交する方向に柔軟性を保ちながら強固に筐体に固定することができる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明の第1実施形態によれば、優れた長期安定性を有するとともに、低価格で提供することが可能な光電変換素子を提供することができる。筐体内に電解質層を作用極と対極で挟んで形成される積層体を有するセル構成部材を収納した構成を採用したことにより、外部回路との接続が簡易に図れるので、本発明の第1実施形態に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮する。

本発明の第2実施形態によれば、色素増感半導体電極に液状またはゲル状の電

解質を充填して注入することによるメリットを保ちながら、優れた発電効率を持つ光電変換素子およびその製造方法を提供することができる。ゆえに、本発明の第2実施形態は、作用極と蓋体とを共用することにより入射光量を増大させて高い出力特性を実現し、また出力特性の長期安定性も兼ね備えた光電変換素子の製造に貢献する。

本発明の第3実施形態によれば、色素増感型太陽電池等のように、電解液またはゲル状の電解質を挟み込んだ状態で、作用極と対極とが重ね合わされた積層体が筐体内に密封封止された構成の光電変換素子に適用できる。

本発明の第4、5実施形態によれば、高粘度もしくはゲル状の電解質を容易に充填できる利点を保ちながら、発生した電子を効率良く収集することができる色素増感型太陽電池を実現することができる。また、セルに入射する光量を減少することなく、筐体との分離性も高いことから、保守性やリサイクル性も高く、環境負荷の低い太陽電池を実現することができる。

## 請求の範囲

## 1. 光電変換素子であって、

筐体と、前記筐体内に収納された積層体と、を具備し、前記積層体は、  
増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、  
該作用極の多孔質酸化物半導体層側において前記作用極に対向して配置され  
る対極と、

前記作用極および前記対極の間の少なくとも一部に配された電解質層と、を  
具備し、

前記積層体の上面および下面は前記筐体の内面と直接的または間接的に接して  
おり、前記筐体のうち少なくとも作用極と接する部分は太陽光を透過する光学特  
性を備えた材料からなる光電変換素子。

2. 前記対極と前記筐体との間に設けた弾性部材をさらに具備する請求項1に  
記載の光電変換素子。

## 3. 一端と他端とを有する第1および第2の導電体をさらに有し、

前記第1の導電体が前記筐体の内部を通過し、かつ前記積層体の側面に接触し  
ないように、前記対極に前記第1の導電体の前記一端が接続され、前記第1の導  
電体の前記他端が前記筐体の外に延び、

前記第2の導電体が前記筐体の内部を通過し、かつ前記積層体の側面に接触し  
ないように、前記作用極に前記第2の導電体の前記一端が接続され、前記第2の  
導電体の前記他端が前記筐体の外に延びる請求項1に記載の光電変換素子。

4. 前記第1および第2の導電体の前記他端は、前記筐体の側部から筐体の外  
に延びる請求項3に記載の光電変換素子。5. 前記第1および第2の導電体の前記他端は、前記筐体の底部から筐体の外  
に延びる請求項3に記載の光電変換素子。

6. 光電変換素子の製造方法であって、

内底面を有する箱体および蓋体を具備する筐体を提供する工程と、

増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極を提供する工程と、

前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層上に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、

前記筐体の箱体の前記内底面に前記対極を配置する工程と、

前記対極に前記電解質層が接するように前記対極に前記作用極を重ねて積層体を形成する工程と、

前記作用極を覆うように前記筐体の前記蓋体を配置する工程と、

前記筐体の外側から前記積層体の表面と直交する方向に荷重を加えて筐体を封止する工程と、  
を有する。

7. 光電変換素子であって、

内底面を有する箱体および積層体を具備し、前記積層体は、

増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、

該作用極の前記多孔質酸化物半導体層側において前記作用極に対向して配置される対極と、

前記作用極および前記対極との間の少なくとも一部に配された電解質層と、  
を具備し、

前記積層体は、該対極が前記箱体の内底面と直接的または間接的に接するように前記箱体内に収納され、該箱体は前記作用極を用いて封止されている。

8. 前記作用極は第1基板を有し、前記第1基板は、太陽光を透過する光学特性と耐熱性とを兼ね備えた材料からなる請求項7に記載の光電変換素子。

9. 光電変換素子の製造方法であって、



内底面を有する箱体を具備する筐体を提供する工程と、  
 増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極を提供する工程と、  
 前記作用極の前記多孔質酸化物半導体層に液状またはゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、  
 前記対極が前記箱体の前記内底面に直接的または間接的に接するように前記筐体の前記箱体の前記内底面に前記対極を配置する工程と、  
 前記対極に前記電解質層が接するように前記対極に前記作用極を重ねて積層体を形成する工程と、  
 該作用極を前記筐体を覆うように配置する工程と、  
 レーザ法または接着法により前記作用極を前記箱体に封止して前記筐体を作製する工程と、  
 を有する。

10. 光電変換素子であって、

筐体と、  
 複数の積層体と、を具備し、前記複数の積層体は前記筐体内に配列して封止されており、前記積層体の各々は、  
 作用極と、  
 対極と、  
 前記作用極と前記対極との間に挟まれた電解質層と、を具備し、  
 前記筐体は、裏板と、該裏板の外周部に設けた枠体とを具備し、  
 前記枠体は、側壁部と窓枠部とを有し、前記窓枠部は前記裏板に対向して配置され前記積層体を前記裏板方向に押圧し、  
 前記積層体は集電配線部を有し、前記窓枠部は、前記積層体の前記集電配線部の位置に対応した領域に設けられている。

11. 前記側壁部が前記裏板に対して着脱可能である請求項10に記載の光電変換素子。

12. 前記窓枠部が前記側壁部に対して着脱可能である請求項10に記載の光電変換素子。

13. 前記積層体と前記裏板との間に設けられた弾性部材をさらに具備する請求項10に記載の光電変換素子。

14. 光電変換素子であって、  
積層体と、  
前記積層体を収容する筐体と、を具備し、前記積層体は、  
作用極と、  
対極と、  
前記作用極および前記対極との間に形成された電解質層と、を具備し、  
前記筐体は、前記積層体を覆う枠体と、前記積層体を前記枠体に固定する蓋体とを備え、前記枠体は前記作用極において前記導電体が形成されている位置に対応した領域を覆っている。

15. 前記導電体が前記作用極の周縁部に設けられている請求項14に記載の光電変換素子。

16. 前記蓋体が前記枠体に取り外し可能に固定されている請求項14に記載の光電変換素子。

17. 前記対極と前記蓋体との間に設けられた弾性部材をさらに具備する請求項14に記載の光電変換素子。

18. 光電変換素子であって、  
積層体と、  
前記積層体を収容する筐体と、を具備し、前記積層体は、

作用極と、

対極と、

前記作用極および前記対極との間に形成された電解質層と、を具備し、

前記筐体は、前記積層体を覆う本体と、前記積層体を前記本体に固定する蓋体とを備え、前記蓋体は前記本体に取り外し可能に固定されている。

19. 前記対極と前記筐体との間に設けられた弾性部材をさらに具備する請求項18に記載の光電変換素子。

20. 光電変換素子であって、

積層体と、

前記積層体を収容する筐体と、を具備し、前記積層体は、

作用極と、

対極と、

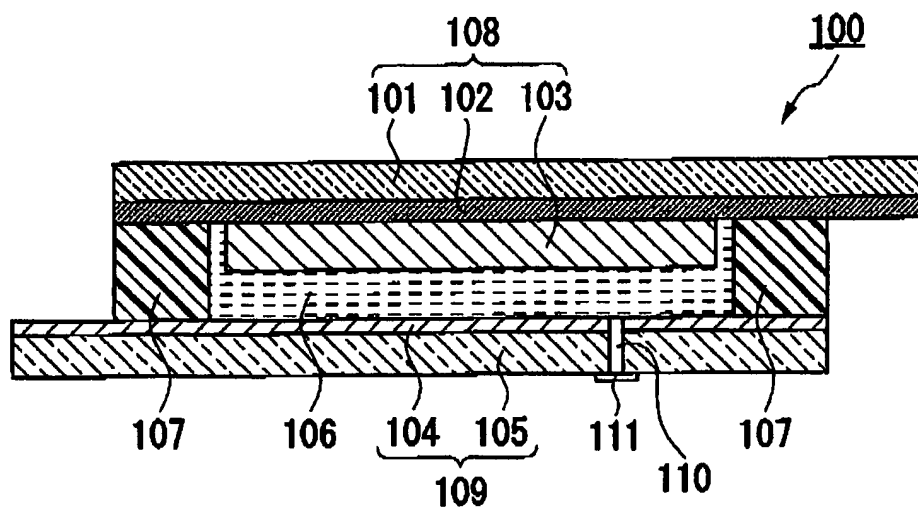
前記作用極および前記対極との間に形成された電解質層と、を具備し、

前記筐体は、前記積層体を覆う本体からなり、前記作用極が前記本体に取り外し可能に固定されている。

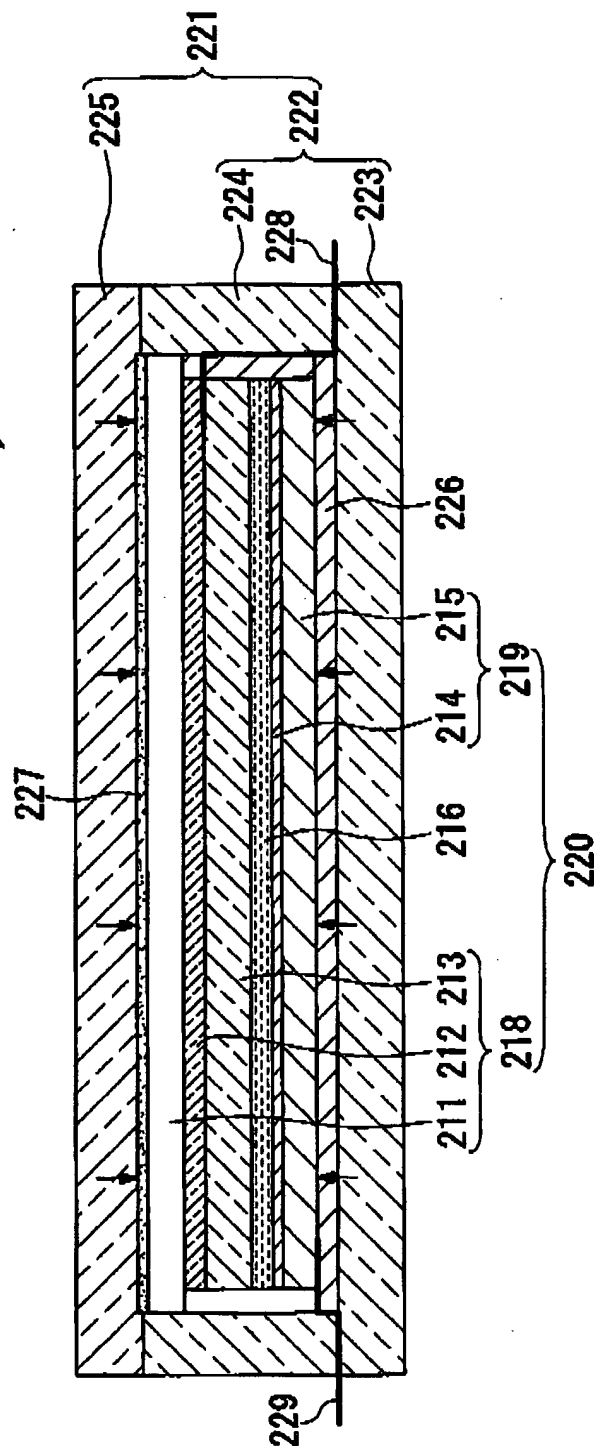
21. 前記対極と前記筐体との間に設けられた弾性部材をさらに具備する請求項20に記載の光電変換素子。

光電変換素子は、筐体と、前記筐体内に収納された積層体と、を具備し、前記積層体は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極と、該作用極の多孔質酸化物半導体層側において前記作用極に対向して配置される対極と、前記作用極および前記対極の間の少なくとも一部に配された電解質層と、を具備し、前記積層体の上面および下面は前記筐体の内面と直接的または間接的に接しており、前記筐体のうち少なくとも作用極と接する部分は太陽光を透過する光学特性を備えた材料からなる。

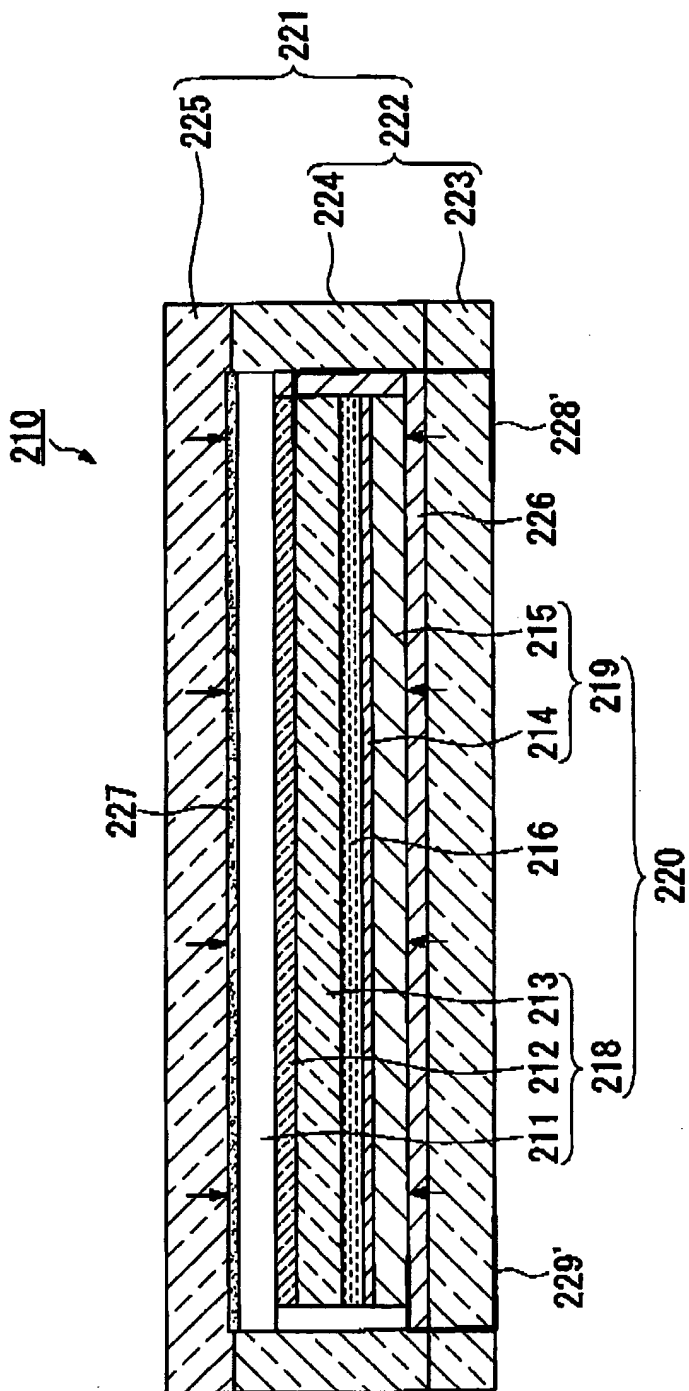
FIG. 1



**FIG. 2**



**FIG. 3**



**FIG. 4**

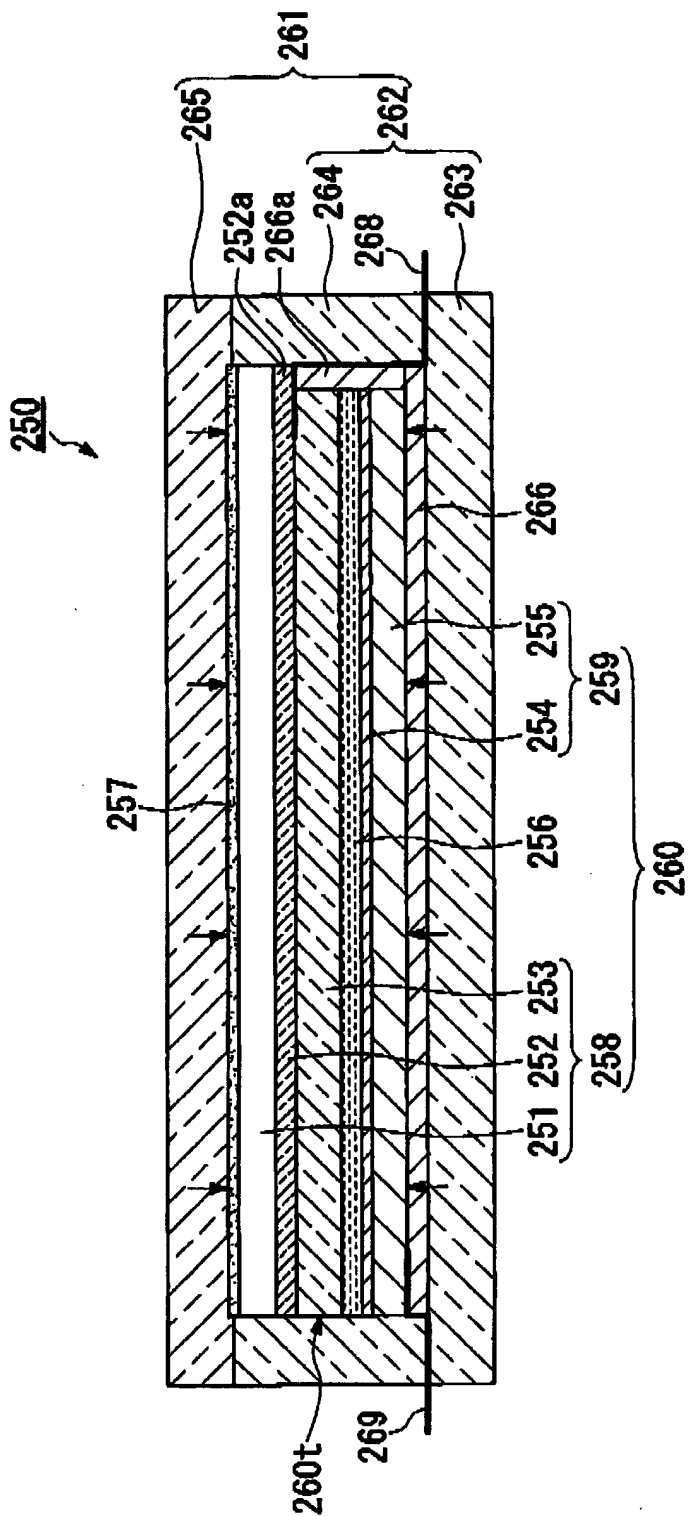




FIG. 5

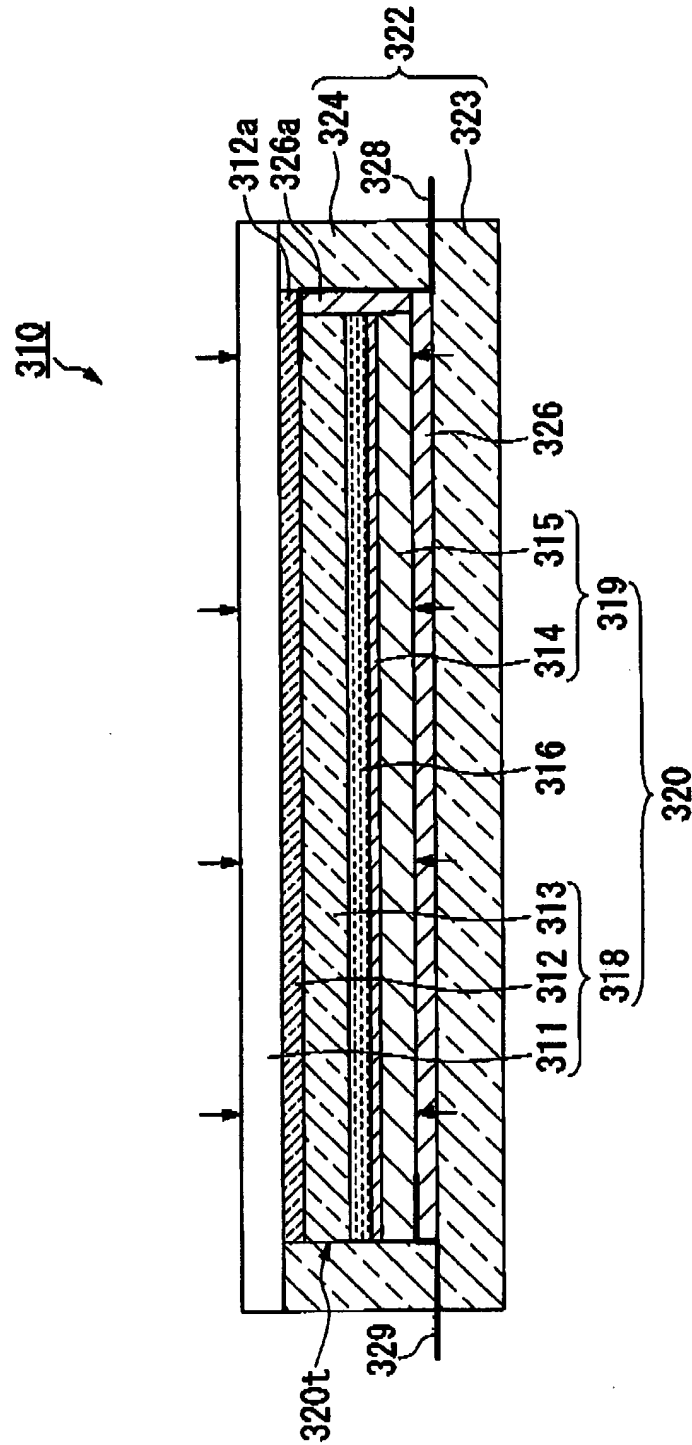


FIG. 6

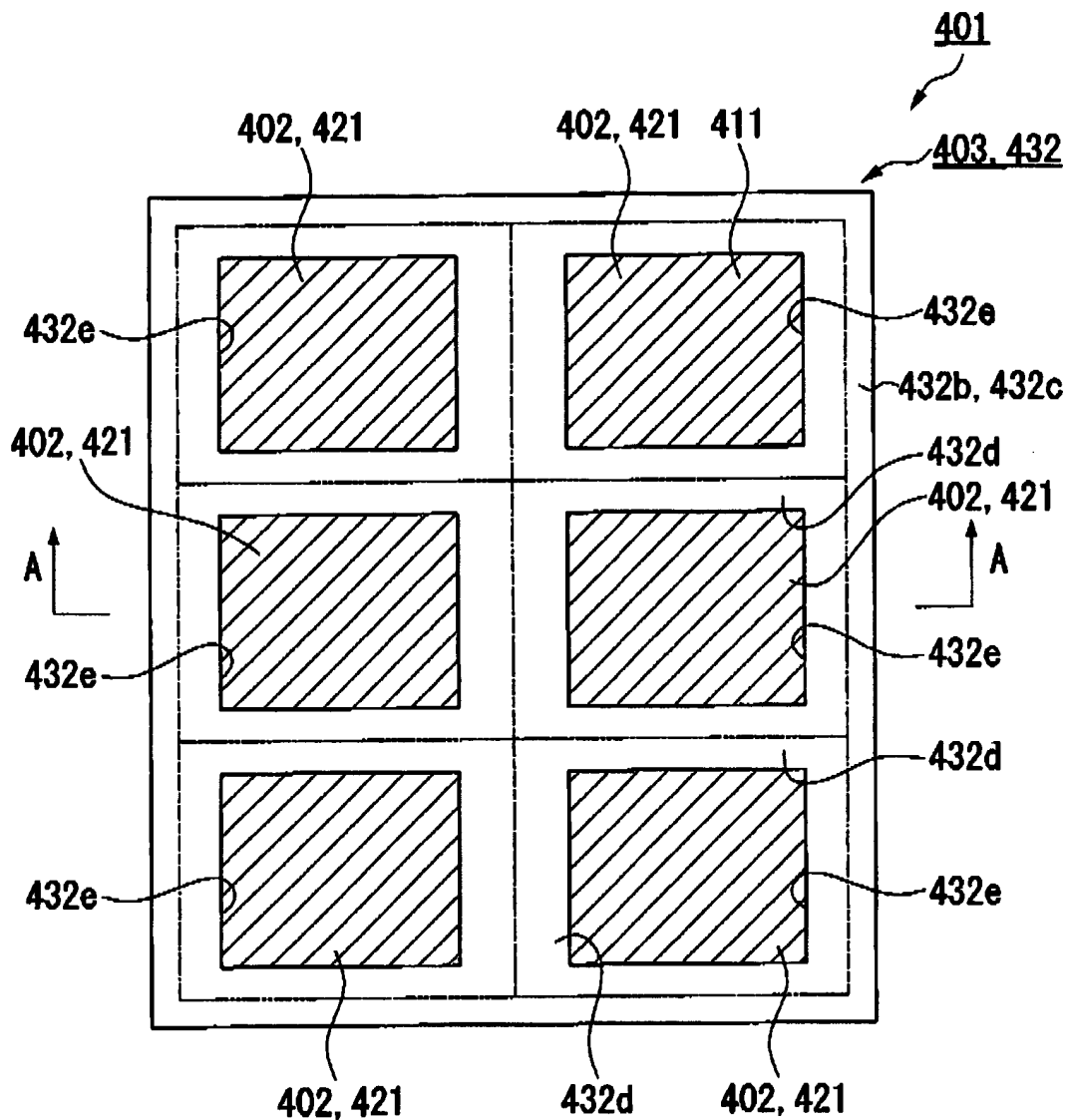
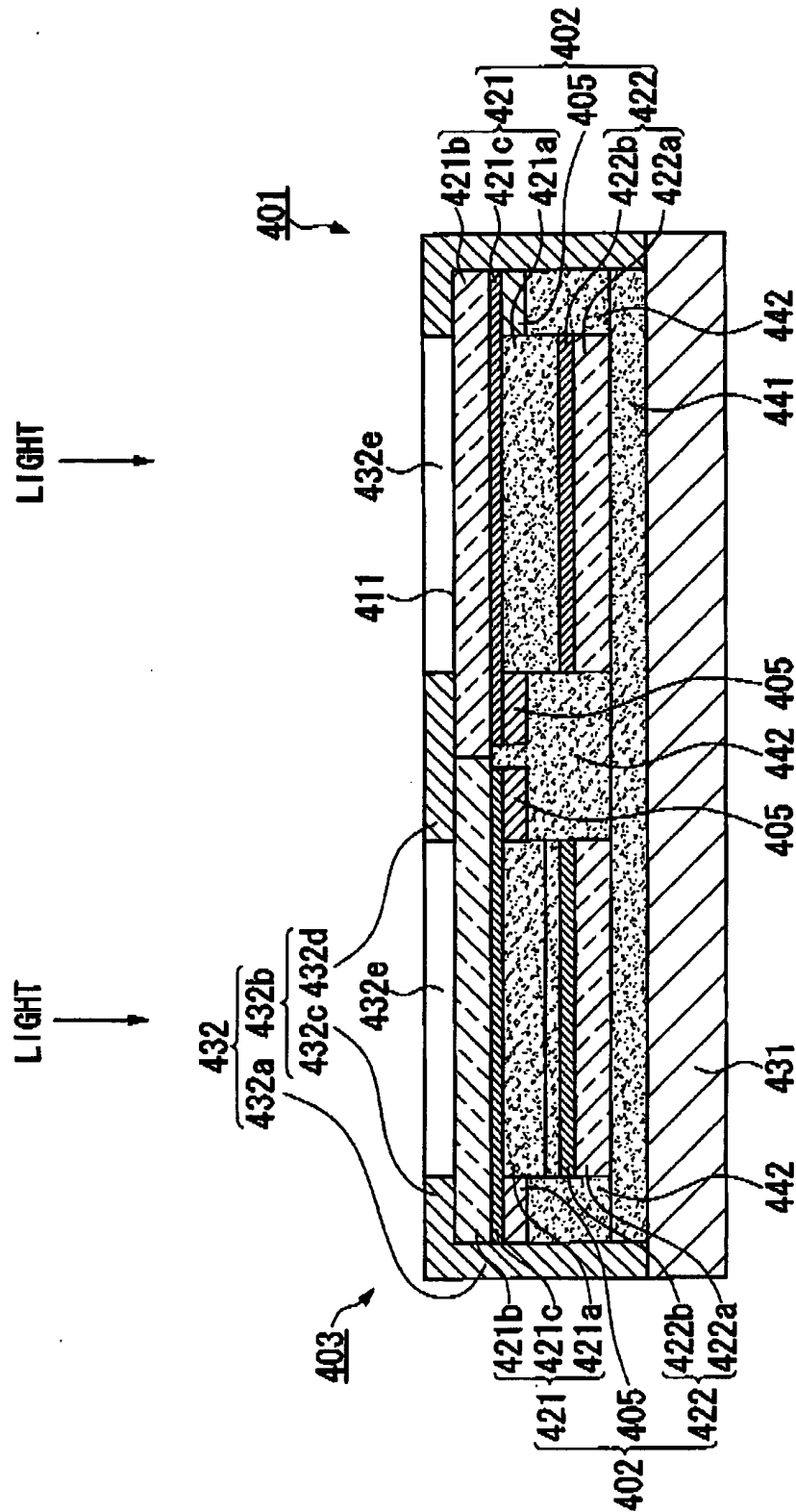


FIG. 7



**FIG. 8**

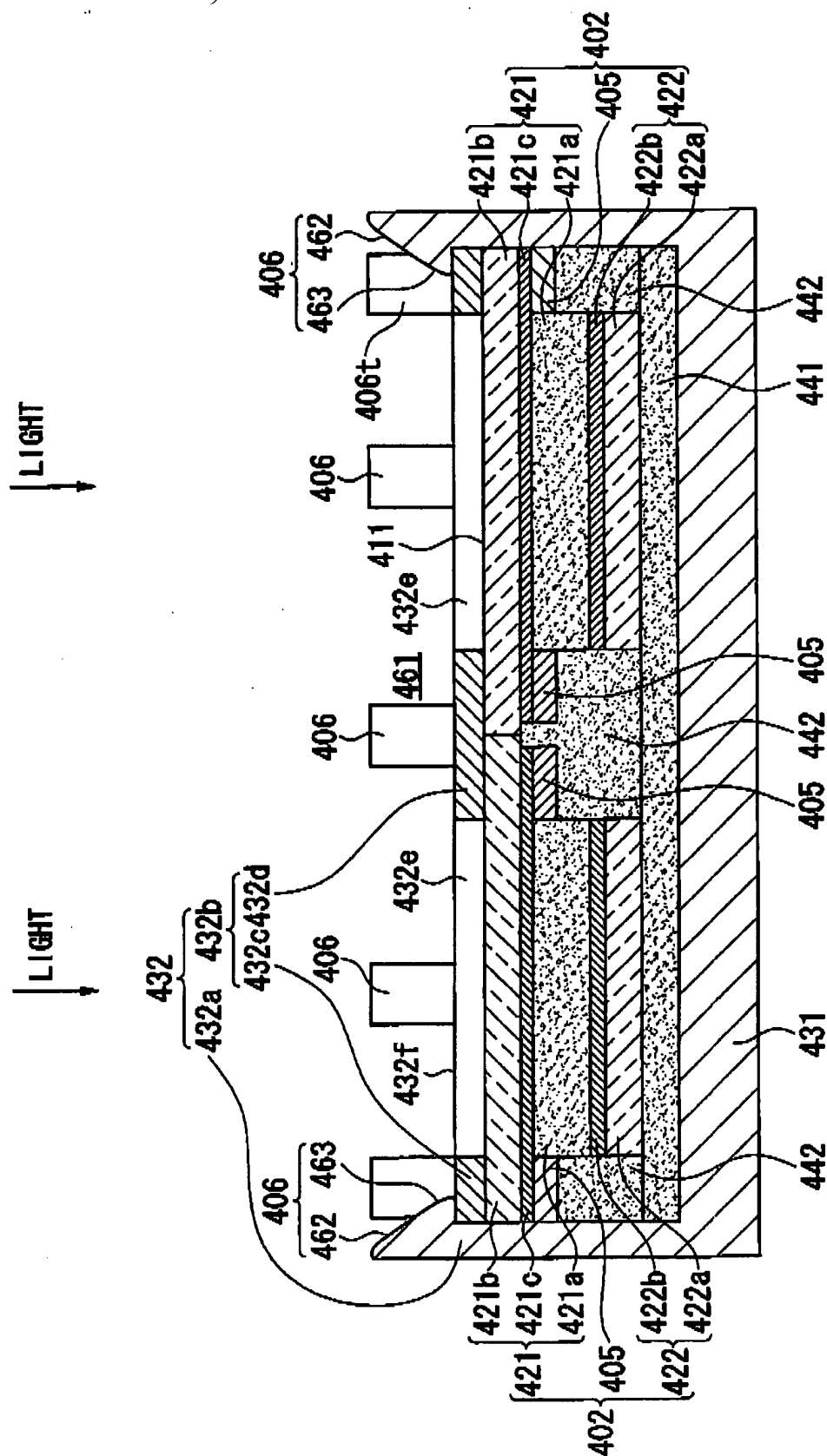


FIG. 9

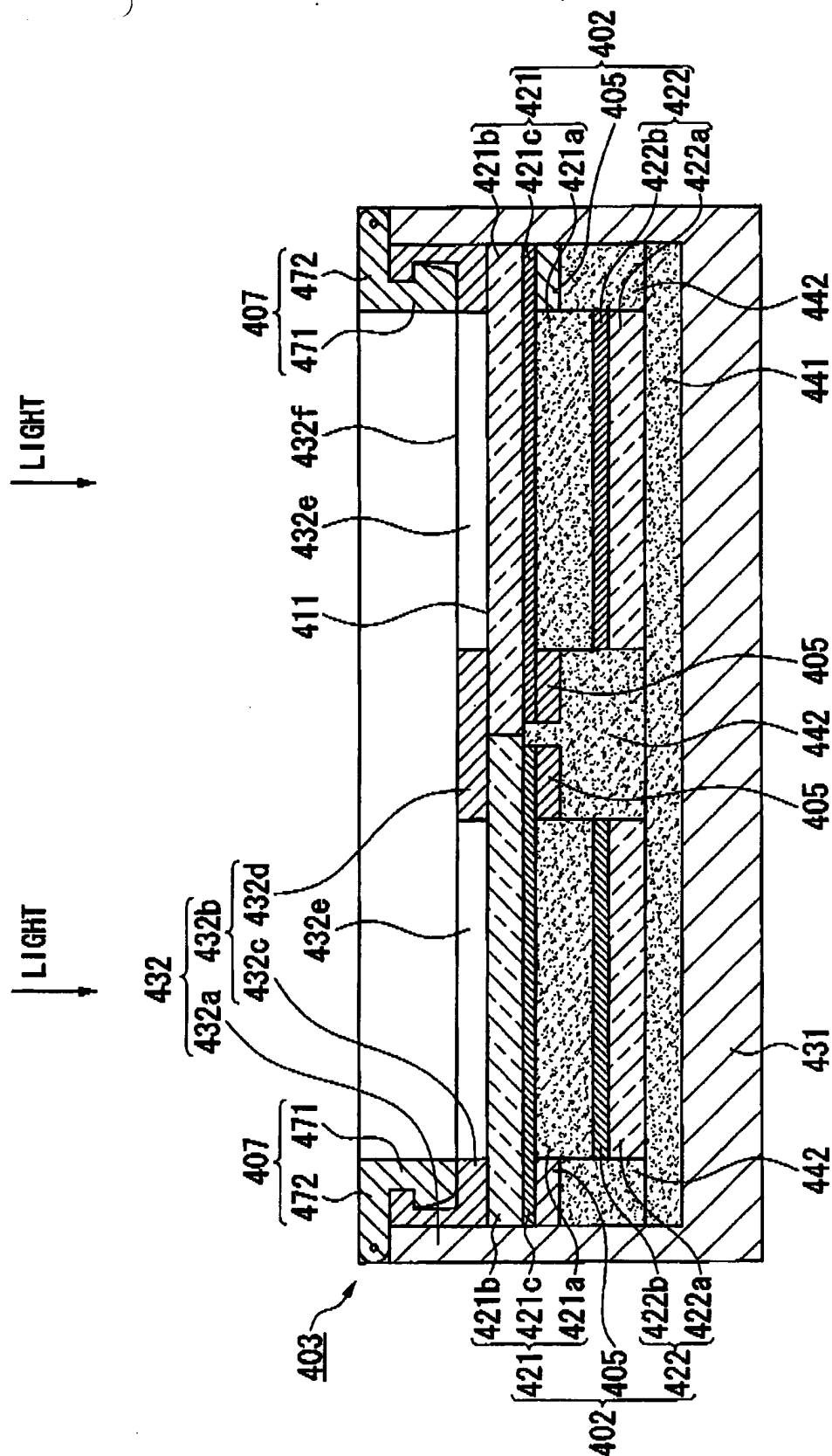


FIG. 10

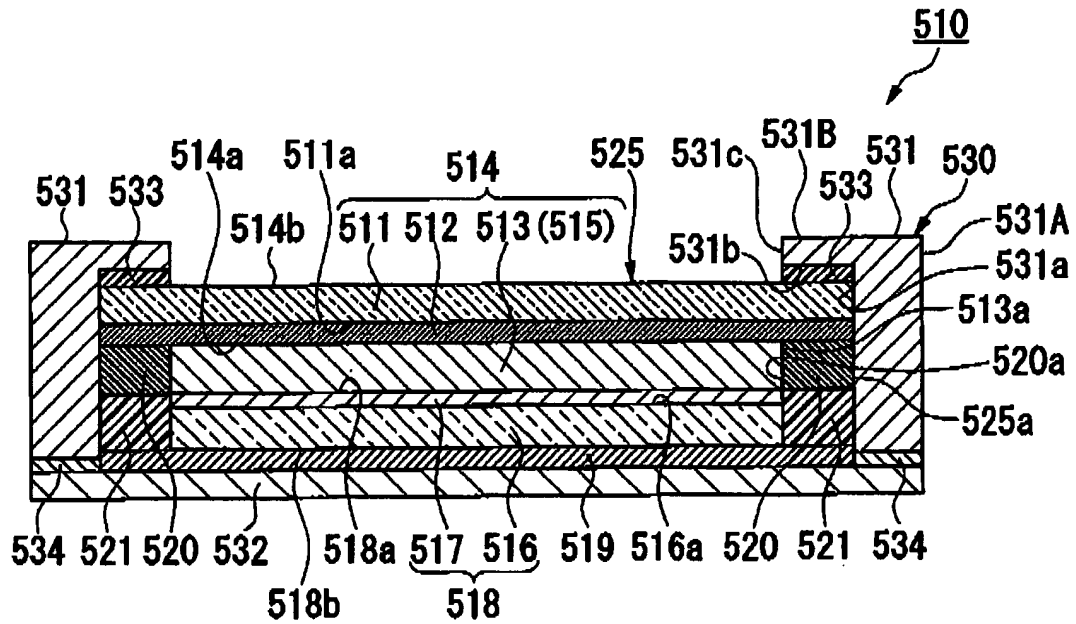


FIG. 11

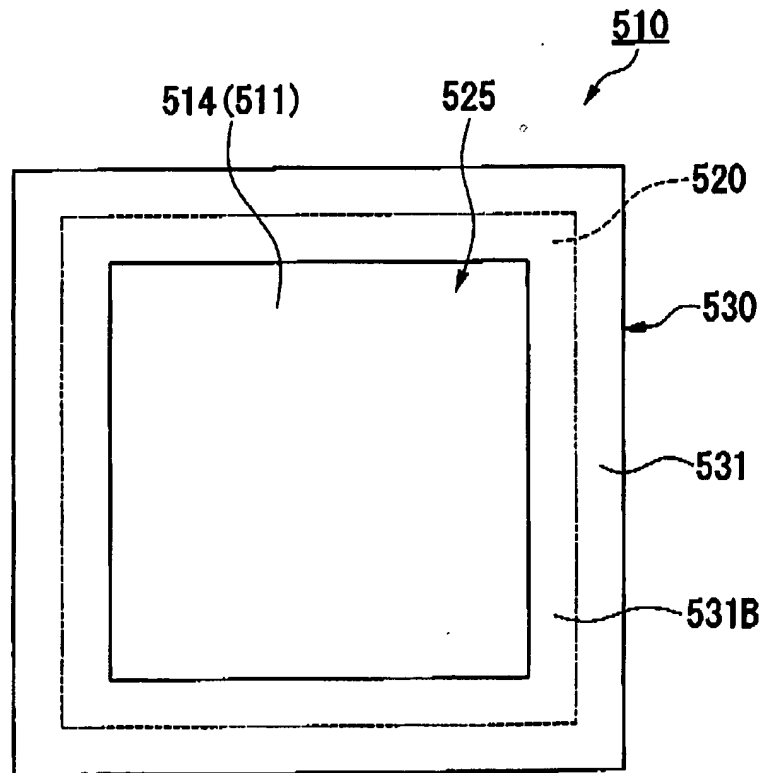


FIG. 12

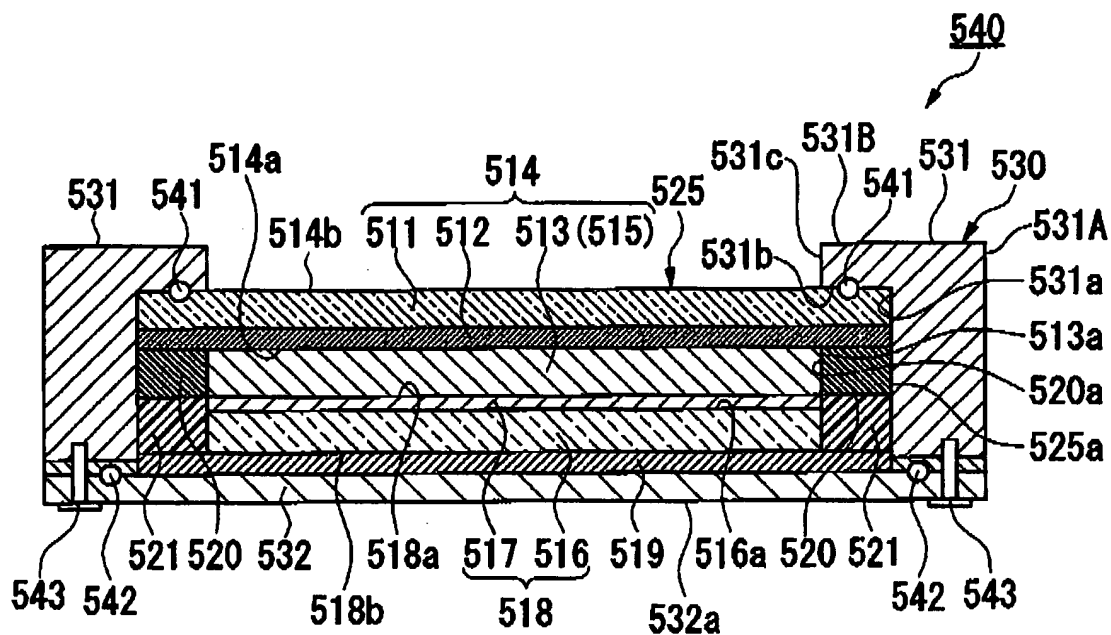
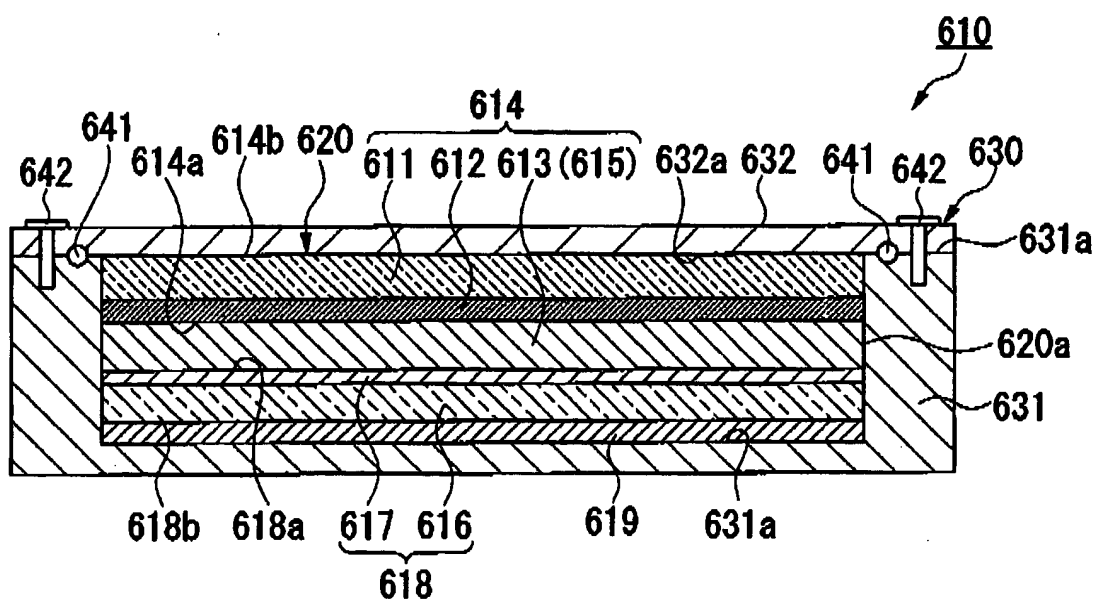


FIG. 13



**650**

